

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 231, Heft 4

8. April 1937

## Über die Einwirkung von Bariummetall auf Bariumoxyd bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup>

Von MAXIMILIAN SCHRIEL

Mit 3 Abbildungen im Text

Das von GUNTZ und BENOIT angegebene Verfahren zur Darstellung von Bariumsuboxyd aus Ba und BaO wurde nachgeprüft. Entgegen den Angaben dieser Verfasser konnte stets nur ein Gemisch aus Barium und rot gefärbtem BaO erhalten werden. Die von GUNTZ und BENOIT angegebene Wärmetönung für die Bildung von Ba<sub>2</sub>O ließ sich nicht nachweisen.

Die Bariumverdampfung im Vakuum aus Ba-BaO-Gemischen verschiedener Zusammensetzung wurde untersucht. Hierbei ergab sich, daß bariumreiche Gemische das Metall verhältnismäßig leicht abgeben, bis ungefähr die Zusammensetzung 2,5 Ba + 1 BaO erreicht ist; die weitere Metallabgabe erfolgt wesentlich langsamer. Geschmolzenes Barium vermag Bariumoxyd in beträchtlicher Menge zu lösen. Es entsteht z. B. bei 725° C eine 20%ige Lösung, bei 1200° C eine 45%ige Lösung von BaO in Ba. Beim Erkalten wird das gelöste BaO größtenteils wieder ausgeschieden. Die Löslichkeit von Barium in Bariumoxyd ist nur gering.

Die Bestimmung der Dichte des durch Barium rot gefärbten Bariumoxyds ergab für 20° C den Wert 5,36. Die Dichte des als Ausgangsstoff dienenden Bariumoxyds betrug 5,39.

Der Schmelzpunkt des angewendeten Bariums wurde zu 680 ± 5° C ermittelt. Die Dichte des Metalles wurde zu 3,63 gefunden.

### Einleitung

Nachdem es GUNTZ<sup>2)</sup> im Jahre 1907 gelungen war, in verhältnismäßig einfacher Weise Bariummetall herzustellen, wurden von ihm und seinem Mitarbeiter BENOIT<sup>3)</sup> im Jahre 1924 Untersuchungen

<sup>1)</sup> Aus der gleichnamigen Dissertation der Technischen Hochschule Charlottenburg, eingereicht am 28. November 1935 bei der Fakultät für allgemeine Wissenschaften.

<sup>2)</sup> A. GUNTZ, L'Industria Chimica 7 (1907), 284, 16/10.

<sup>3)</sup> A. GUNTZ u. F. BENOIT, Bull. Soc. chim., 4. Serie, 35 (1924), 709.

über die Einwirkung des Bariums auf seine verschiedenen Verbindungen vorgenommen. Die Verfasser schreiben u. a., daß sich Barium mit Bariumoxyd bei Glühtemperatur unter Bildung von Bariumsuboxyd  $\text{Ba}_2\text{O}$  umsetzt. Das Bariumsuboxyd wird in der Arbeit als rotbrauner, einheitlicher Körper beschrieben, der bei  $1150^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von etwa 77 v. H. entstehen soll. Alle von den Verfassern erhaltenen Subsalze waren stets geschmolzen und dem Anschein nach homogen. Freies Bariummetall soll, abgesehen von einem Rest, der infolge seiner höheren Dichte (?) am Boden des Schiffchens haftete, nicht beobachtet worden sein. Eine Bestätigung für die Bildung von Bariumsuboxyd sehen GUNTZ und BENOIT in der Tatsache, daß Aluminium mit Bariumoxyd unter erheblicher Wärmeentwicklung reagiert, was bei Berücksichtigung der Bildungswärmen der Oxyde nicht zu erwarten ist. GUNTZ und BENOIT führen diese Wärmeentwicklung auf die Bildung von Bariumsuboxyd zurück. Nach Untersuchungen von KROLL<sup>1)</sup> verläuft die erwähnte Umsetzung jedoch nicht über das Suboxyd.

Soweit aus dem Schrifttum ersichtlich, ist das Bariumsuboxyd bisher nur von GUNTZ und BENOIT beschrieben worden. Dagegen haben sich verschiedene Forscher mit der Reindarstellung anderer Erdalkalisubsalze befaßt. Erwähnt sei hier eine Arbeit von WÖHLER und RODEWALD<sup>2)</sup>, denen es gelang, durch Abschrecken eines erhitzten Gemisches von Calcium und Calciumchlorid in einer Bombe einen Körper von der Zusammensetzung des Calciumsubchlorids zu erhalten.

Auch auf dem Gebiete der Oxydkathoden hat man sich schon seit einer Reihe von Jahren damit beschäftigt, festzustellen, in welcher Weise Barium auf Bariumoxyd einwirkt. Die Erklärungen für die Wirkungsweise dieser Kathoden gehen zwar auseinander. Einig sind sich alle Forscher aber darin, daß nur solches Bariumoxyd Elektronenemission zeigt, das in irgendeiner Form etwas Barium über die Formel des  $\text{BaO}$  hinaus enthält. Der stöchiometrische Bariumüberschuß ist bei diesen Kathoden sehr klein und beträgt nach Untersuchungen von BERDENNIKOWA<sup>3)</sup> nur 2—3 v. T. In einer Arbeit von FRITZ<sup>4)</sup> wird ebenfalls nachgewiesen, daß die überschüssige Erdalkalimenge bei Oxydkathoden sehr gering ist. Der Verfasser meint im übrigen, daß in den Oxydkathoden möglicherweise auch

<sup>1)</sup> W. KROLL, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 301.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER u. G. RODEWALD, Z. anorg. Chem. **61** (1909), 55.

<sup>3)</sup> T. P. BERDENNIKOWA, Physik. Z. Sowjetunion II, (1932), 77, H. 1.

<sup>4)</sup> H. FRITZ, Mikrochemie **11** (1935), 191.

etwas Bariumsuboxyd enthalten ist. Zu dieser Vermutung kommt er aber nicht durch eigene Beobachtungen, sondern nur durch die Veröffentlichungen von GUNTZ und BENOIT.

Bisher haben also nur GUNTZ und BENOIT das Bariumsuboxyd beschrieben. Die Arbeit dieser Forscher taucht immer wieder auf, sobald irgendwelche Erscheinungen durch Annahme eines Suboxydes erklärt werden können und ist in das gesamte einschlägige Schrifttum eingegangen. Dies geht sogar so weit, daß Patente auf Verfahren zur Herstellung von Kathoden mit Bariumsuboxyd angemeldet und erteilt worden sind. Offenbar enthalten aber diese Kathoden nur Bariumoxyd, das durch Zusatz von Nickeloxiden gefärbt ist.

Da die Angaben von GUNTZ und BENOIT mit eigenen Beobachtungen nicht im Einklang waren, schien es wünschenswert, diese Angaben nachzuprüfen.

#### Versuche zur Darstellung von Bariumsuboxyd

Als Ausgangsstoffe dienten Bariummetall und Bariumoxyd. Das Barium wurde durch Reduktion von Bariumoxyd mittels Aluminium im Vakuum gewonnen<sup>1)</sup>. Das so dargestellte Metall wurde in schönen langfaserigen Kristallen erhalten und durch kurzzeitiges Erhitzen im Vakuum zu kleinen Barren umgeschmolzen. Der Metallgehalt betrug durchschnittlich 98 v. H. Das benutzte Bariumoxyd wurde anfänglich als Pulver von KAHLBAUM bezogen. Später wurde aus Bariumsuperoxyd selbsthergestelltes BaO benutzt, das einen bedeutend höheren Reinheitsgrad hatte.

Eine Reihe von Vorversuchen, die unter Vakuum teils in einem offenen Schiffchen, teils in einer verschlossenen Bombe durchgeführt wurden, ergaben zunächst keinen Anhalt für die Bildung von Bariumsuboxyd.

Alle weiteren Versuche zur Darstellung von Bariumsuboxyd wurden daher unter Argon als Schutzgas vorgenommen, wie dies auch GUNTZ und BENOIT in ihrer Arbeit angegeben haben. Begonnen wurde mit einer Wiederholung des Versuches von GUNTZ und BENOIT. Hierbei wurde ein Gemisch von 13,85 g Barium und 14,3 g Bariumoxyd (aus Bariumsuperoxyd) 1 Stunde bei 1150° C erhitzt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die der genannten Verfasser, lediglich die angewendeten Mengen waren größer.

<sup>1)</sup> Einzelheiten in der Dissertation.

Der Versuch hatte folgendes Ergebnis: Der Inhalt des Eisen-schiffchens war geschmolzen, die Oberfläche war zum Teil strahlig kristallisiert und fast glatt, zum Teil aber auch uneben und rauh. An den glatten, strahligen Stellen waren eisblumenähnliche Kristall-formen von dunkelroter Farbe zu beobachten neben metallischen, langen Kristallen. Die Schmelze hatte an diesen Stellen, abgesehen von der Farbe, Ähnlichkeit mit der Oberfläche erstarrter Barium-metallschmelzen. Man hatte den Eindruck, eine solche Metallschmelze vor sich zu sehen, die mit einem glasigen, roten Körper bedeckt war. An den rauhen Stellen sah die Oberfläche wie das Innere einer Kristall-druse aus: Es waren Würfel in treppenförmiger Anordnung kreuz und quer in den Raum gewachsen. Auffallend war, daß bei vielen Kristallen die Richtung der Kanten übereinstimmte. Die teils sehr gut ausgebildeten Würfel hatten eine durchschnittliche Kantenlänge von 0,15 mm. Der Farbton der Kristalle schwankte zwischen dunkel-rot und rotviolett. Vereinzelt traten Kristalle auf, deren Färbung nicht einheitlich war. Alle Kristalle waren jedoch mit geschmolzenem Metall behaftet, einige hatten Risse, in die geschmolzenes Metall hineingelaufen war. Im Querbruch der Masse waren ebenfalls die roten Kristalle vorhanden, die mehr oder weniger vollständig in Metall eingebettet waren. Das überall anhaftende Barium hatte die Kristalle derart verklebt, daß es unmöglich war, diese vom Metall zu befreien, ohne sie zu zerstören. Eine Schichtung innerhalb der Schmelze konnte entgegen der Beobachtung von GUNTZ nicht festgestellt werden. Der Versuch, den Körper zu mörsern, scheiterte an der plastischen Beschaffenheit der Schmelze, die durch die große Menge an freiem Barium bedingt schien; schon nach kurzem Mörsern unter Paraffinöl waren die Stücke durch das weiche Barium völlig verschmiert und zeigten dann eine metallisch blanke Oberfläche. Der Schiffcheninhalt wurde nicht analysiert, da der Augenschein keinen Zweifel darüber ließ, daß es sich um einen uneinheitlichen Körper handelte.

Die Versuche zur Darstellung des Bariumsuboxyds wurden nunmehr unter den verschiedensten Versuchsbedingungen wiederholt. Aber trotz aller Änderungen war das Ergebnis immer das gleiche. Die erhaltenen Körper waren stets uneinheitlich.

Da möglicherweise das Bariumsuboxyd nur bei hohen Temperaturen beständig ist und bei langsamer Abkühlung wieder in Ba und BaO zerfällt, konnte es vielleicht durch Abschrecken gelingen, den in der heißen Schmelze vorliegenden Zustand festzuhalten. Die

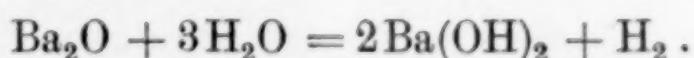
Reaktionsgemische wurden zu diesem Zweck in einer fest verschließbaren Bombe in einem senkrecht angeordneten Stahlrohr aufgehängt. Das untere geschlossene Ende des Stahlrohres tauchte in ein Kältemisch oder in flüssigen Stickstoff. Durch eine geeignete Vorrichtung konnte man die Bombe nach beendetem Erhitzen in das untere gekühlte Ende des Stahlrohres gleiten lassen. Aber auch das plötzliche Abschrecken der Schmelzen führte zu keinem wesentlich anderen Befund.

Weitere Versuche zur Darstellung von Bariumsuboxyd wurden nicht mehr vorgenommen, da die Ergebnisse trotz der mannigfachsten Abänderungen stets die gleichen blieben.

#### Durch Barium rotgefärbtes Bariumoxyd

Wenn bei der Einwirkung von Barium auf Bariumoxyd überhaupt Bariumsuboxyd entstanden war, mußte es also entweder in dem Metall oder in der roten Kristallmasse zu suchen sein. Da diese beiden Bestandteile sich aber nicht mechanisch voneinander trennen ließen, mußte nach einem geeigneten chemischen Verfahren gesucht werden, das eine Trennung zuließ. Hierfür erwies sich ein eisgekühltes Gemisch aus zwei Teilen wasserfreiem Toluol und einem Teil wasserfreiem Äthylalkohol als geeignet. Das Gemisch löst bei der Einwirkung auf die Schmelze das Barium ziemlich schnell auf, während die roten Kristalle zunächst nicht angegriffen werden. Erst bei sehr langer Einwirkung findet auch eine allmäßliche Zersetzung der roten Kristalle statt. Der Ätzvorgang wurde deshalb unter dem Mikroskop laufend beobachtet. Auf diese Weise wurde sicher verhindert, daß die roten Kristalle angegriffen wurden.

Nach diesem Ätzverfahren hergestellte Proben verschiedener Schmelzen wurden mikroanalytisch nach einem abgeänderten Verfahren von LINDNER<sup>1)</sup> auf wasserstoffentwickelndes Barium untersucht. Die gesamte Bariummenge wurde als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt. Wenn die untersuchten roten Körper aus reinem Bariumsuboxyd bestanden, mußte bei der Zersetzung mit Wasser die Hälfte des vorhandenen Bariums Wasserstoff entwickeln gemäß der Gleichung



Die Analysen zeigten aber übereinstimmend, daß der Gehalt der roten Kristalle an wasserstoffentwickelndem Barium nur sehr

<sup>1)</sup> J. LINDNER, Z. analyt. Chem. 66 (1925), 305.

gering war. Die gefundenen Werte schwankten bei den verschiedenen Proben zwischen 0,6 und 1,3% Metall.

Tabelle 1 zeigt einige Analysenwerte verschiedener Ausgangsschmelzen.

Tabelle 1  
Analyse der roten Kristalle

Ausgangsschmelze	Analysenergebnis		Berechnete Einwaage	Wahre Einwaage
	Gesamt-Ba	Metallisches Ba		
0,8 Ba + 1 BaO	161,8 mg	2,10 mg → 1,30 %	180,1 mg	182,6 mg
0,8 „ + 1 „	68,3 „	0,91 „ → 1,33 „	76,1 „	78,1 „
1,0 „ + 1 „	150,6 „	1,12 „ → 0,74 „	168,1 „	165,7 „
1,1 „ + 1 „	135,8 „	0,77 „ → 0,57 „	151,4 „	153,3 „
1,1 „ + 1 „	103,9 „	0,60 „ → 0,57 „		
1,5 „ + 1 „	79,3 „	0,78 „ → 0,99 „	88,3 mg	89,9 mg

Die Analysenergebnisse bestätigen die Vermutung, daß die roten Kristalle chemisch dem Bariumoxyd nahe stehen. Hierfür spricht auch die Würfelform der roten Kristalle, die mit der des Bariumoxyds übereinstimmt. Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen eines gefärbten Bariumoxyds ergibt sich schließlich aus den Röntgenaufnahmen, die nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren angefertigt wurden<sup>1)</sup>. Es zeigte sich, daß die Linien der roten Kristalle mit denen von Bariumoxyd übereinstimmen. Eine Änderung der Gitterkonstanten des Bariumoxyds durch eingebautes Ba konnte nicht festgestellt werden.

Die Dichte der roten Kristalle wurde im Pyknometer bei 20° C zu 5,36 bestimmt; die Dichte des angewendeten Bariumoxyds betrug 5,39. Die geringe Abweichung dieser beiden Werte stimmt mit anderen ähnlichen Beobachtungen überein, wonach durch Einbau von Metall in das Ionengitter eine Dichteverminderung eintritt.

#### Physikalisch-chemische Untersuchungen

Da auf Grund chemischer Verfahren allein das Vorliegen von Bariumsuboxyd nicht nachgewiesen werden konnte, wurden zur weiteren Klärung physikalisch-chemische Verfahren herangezogen. Zunächst sollte die von GUNTZ und BENOIT errechnete Bildungswärme  $Ba + BaO = Ba_2O + 15,5 \text{ Cal}$  nachgeprüft werden. Hierbei ist zu bemerken, daß die von GUNTZ benutzten Zahlenwerte auch heute noch nicht einwandfrei feststehen, so daß eine darauf fußende

<sup>1)</sup> Die Herstellung der Röntgenaufnahmen übernahm freundlicherweise Herr Dipl.-Ing. MAY von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern).

Berechnung leicht hinfällig werden kann. Es schien daher vorteilhafter, auf dem Wege einer direkten Messung eine Bestätigung für die von GUNTZ und BENOIT errechnete Bildungswärme zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde ein Gemenge aus Bariumoxyd und feinen Bariumspänen in einem wärmeisolierten Tiegel langsam unter Argon erhitzt. Die Änderung der Temperatur mit der Zeit wurde mittels eines in einem dichten Eisenrörchen befindlichen Thermoelementes verfolgt. Statt der nach GUNTZ und BENOIT zu erwartenden Temperaturerhöhung trat aber bei etwa  $690^{\circ}\text{C}$  eine nur unwesentliche Temperaturerniedrigung auf. Auch bei weiterem Erhitzen war eine positive Wärmetönung nicht wahrzunehmen. Die geringe Abkühlung bei  $690^{\circ}\text{C}$  dürfte durch das Schmelzen des vorhandenen Bariums bedingt sein, dessen Schmelzpunkt zu  $680 \pm 5^{\circ}\text{C}$  ermittelt wurde. Bei Versuchen, Bariumoxyd durch Glühen im Vakuum zu reinigen, wurde gelegentlich zur Verbesserung des Vakuums in einem besonderen Schiffchen etwas Barium miterhitzt. Hiernach zeigte sich die auffällige Erscheinung, daß ein beträchtlicher Teil des verdampften Bariums von dem Bariumoxyd aufgenommen war. Diese Tatsache beobachtete auch GUNTZ, und er sah dies als einen Beweis für die Bildung von Bariumsuboxyd an.

Wenn die Aufnahme von Bariumdampf durch Bariumoxyd auf der Bildung von Bariumsuboxyd beruht, so ist anzunehmen, daß diese Aufzehrung nur so lange anhält, bis alles BaO in  $\text{Ba}_2\text{O}$  umgewandelt ist. Weitere Bariummengen dürften dann, zumal bei hohen Temperaturen, nicht mehr aufgenommen werden. Es war auch zu erwarten, daß eine Schmelze, die von vornherein mehr Bariummetall enthält, als zur Bildung von Bariumsuboxyd erforderlich ist, dieses überschüssige Barium beim Erhitzen leicht abgibt. Die Bariumverdampfung aus einer solchen Schmelze müßte also in dem Augenblick eine wesentliche Verzögerung erfahren, in welchem die Schmelze die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{O}$  erreicht hat.

Erhitzt man eine Mischung aus zwei Stoffen, von denen der eine bei wesentlich tieferer Temperatur verdampft als der andere, so kann man aus der gegenüber den reinen Bestandteilen veränderten Verdampfungsgeschwindigkeit Schlüsse ziehen, ob bei der angewendeten Temperatur Verbindungen, Mischkristalle oder Gemenge vorliegen. Treten in diesem Zweistoffsysteem bei bestimmten Zusammensetzungen chemische Verbindungen auf, so ist zu erwarten, daß die Bariumabgabe bei diesen Zusammensetzungen Unstetigkeiten

aufweist. Es erschien daher aussichtsreich, durch eine möglicherweise auftretende Unstetigkeit der Bariumverdampfung Einblick in die Natur der Schmelze zu bekommen.

Ursprünglich war geplant, die Abdampfung des Bariums aus Ba-BaO-Gemischen in einem kleinen Eisentiegelchen, das an einer Federwaage aufgehängt war, zu verfolgen. Leider erwies sich dieses Verfahren als nicht geeignet, da bei etwa  $800^{\circ}\text{C}$  durch Gasausbrüche aus dem Tiegelchen die Federwaage in lebhafte Schwankungen geriet, die ein weiteres Messen unmöglich machten. Es mußte daher der umständlichere Weg der Erhitzung mehrerer Einzelschmelzen auf

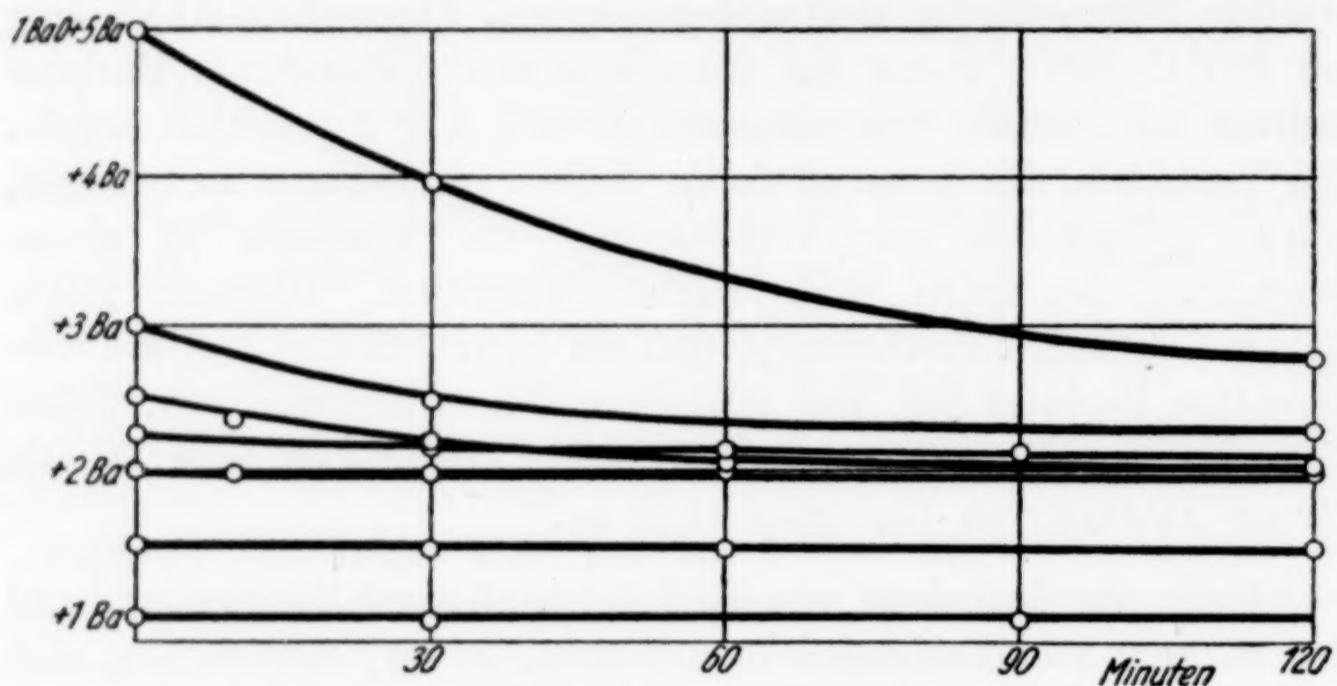


Abb. 1. Änderung der Zusammensetzung von Ba-BaO-Schmelzen durch Verdampfung von Ba bei  $900^{\circ}\text{C}$

verschiedene Zeiten bei gleicher Temperatur eingeschlagen werden. Als geeignete Temperatur wurde  $900^{\circ}\text{C}$  gewählt. Die Schmelzoberfläche betrug bei allen diesen Versuchen stets  $12\text{ cm}^2$ . Das zu untersuchende Gemisch wurde zunächst bei  $500^{\circ}\text{C}$  im Vakuum sorgfältig entgast und dann unter Argon auf  $1100^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um eine glatte Oberfläche zu erzielen. Sodann wurde die Temperatur auf  $900^{\circ}\text{C}$  erniedrigt und das Argon abgepumpt. Nach einer bestimmten Zeit wurde wieder Argon über die Schmelze gebracht, so daß eine weitere Verdampfung während der nun folgenden Abkühlung vermieden wurde. Die abgedampfte Bariummenge wurde nach jedem Versuch durch Wägen des Schiffchens, des öfteren auch durch die Bestimmung des an dem Stahlkühler abgeschiedenen Bariums ermittelt. Die Erhitzungszeiten waren zwischen 10 Minuten und 8 Stunden abgestuft. Die Zusammensetzung der angewendeten Schmelzen schwankte zwischen 1 Ba und 5 Ba auf 1 BaO.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2 wiedergegeben und in Abb. 1 als Schaubild dargestellt. Aus Abb. 1 ersieht man, daß BaO-haltige Bariumschmelzen das Metall bedeutend schwerer abgeben als reine Bariumschmelzen. Weiterhin zeigte es sich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten mit der Zeit abnehmen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprechend der abgedampften Metallmenge laufend

Tabelle 2  
Verdampfung von Barium aus Ba-BaO-Schmelzen. (Oberfläche 12 cm<sup>2</sup>)

Schiffcheninhalt in g Ba      BaO	Glühbehandlung	Verdampftes Ba in g	Zusammensetzung nach dem Erhitzen
<b>1 Ba + 1 BaO</b>			
12,37    13,8	30 Min., 900° C, Vak.	0,07	0,995 Ba + 1 BaO
12,37    13,8	90    „    900° C, „	0,07	0,995 „ + 1 „
<b>1,5 Ba + 1 BaO</b>			
14,3    10,7	30 Min., 900° C, Vak.	0,3	1,47 Ba + 1 BaO
14,3    10,7	60    „    900° C, „	0,2	1,48 „ + 1 „
14,3    10,7	120    „    900° C, „	0,2	1,48 „ + 1 „
14,85    11,08	180    „    900° C, „	0,26	1,47 „ + 1 „
<b>2 Ba + 1 BaO</b>			
13,74    7,67	10 Min., 900° C, Vak.	0,06	1,99 Ba + 1 BaO
13,74    7,67	30    „    900° C, „	0,1	1,98 „ + 1 „
13,74    7,67	60    „    900° C, „	0,11	1,98 „ + 1 „
16,5    9,2	120    „    900° C, „	0,09	1,99 „ + 1 „
<b>2,25 Ba + 1 BaO</b>			
15,49    7,67	30 Min., 900° C, Vak.	0,56	2,17 Ba + 1 BaO
15,49    7,67	60    „    900° C, „	0,71	2,15 „ + 1 „
15,49    7,67	90    „    900° C, „	0,91	2,12 „ + 1 „
<b>2,5 Ba + 1 BaO</b>			
17,17    7,67	10 Min., 900° C, Vak.	1,09	2,34 Ba + 1 BaO
17,17    7,67	30    „    900° C, „	2,04	2,2 „ + 1 „
17,17    7,67	60    „    900° C, „	2,91	2,06 „ + 1 „
17,17    7,67	120    „    900° C, „	3,24	2,03 „ + 1 „
17,17    7,67	240    „    900° C, „	3,29	2,02 „ + 1 „
17,17    7,67	480    „    900° C, „	5,94	1,64 „ + 1 „
<b>3 Ba + 1 BaO</b>			
18,5    6,9	30 Min., 900° C, Vak.	3,21	2,48 Ba + 1 BaO
18,55    6,9	120    „    900° C, „	4,53	2,27 „ + 1 „
<b>5 Ba + 1 BaO</b>			
20,6    4,6	30 Min., 900° C, Vak.	4,18	3,96 Ba + 1 BaO
20,62    4,6	120    „    900° C, „	9,22	2,76 „ + 1 „
<b>Bariummetall</b>			
22,2	30 Min., 900° C, Vak.	5,34	
24,1	60    „    900° C, „	12,2	
31,8	90    „    900° C, „	18,1	
30	10    „    1100° C, „	21,6	

ändert. Es ist aber auch möglich, daß langsam entstehende Unregelmäßigkeiten, z. B. Schichtbildung, die Veranlassung für die Unterschiede in der verdampften Bariummenge sind. Über die wirkliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Ausgangsstoffe sagt die Untersuchung jedoch nichts aus, da im allgemeinen solche Erhitzungszeiten gewählt werden mußten, daß sich die Zusammensetzung der Ausgangsmischung beim ersten Meßpunkt bereits wesentlich verändert hatte.

Wir erkennen weiter, daß Gemische mit einem Metallgehalt von mehr als etwa 2,25 bis 2,50 Mol Ba auf 1 BaO das Metall verhältnismäßig leicht abgeben, bis die genannte Zusammensetzung erreicht ist. Unterhalb dieser Grenze ist bei den angewendeten Erhitzungszeiten keine merkliche Änderung der Zusammensetzung zu beobachten. Man sollte meinen, daß bei Bestehen der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{O}$  die bei diesen Verdampfungsversuchen sich einstellende Grenzkonzentration dieser Zusammensetzung entspricht. Aus dem Befund der Kurven könnte man aber höchstens schließen, daß ein Suboxyd etwa von der Formel  $\text{Ba}_3\text{O}$  vorliegt. Hiergegen sprechen jedoch Beobachtungen an dem Bodenkörper. Es zeigte sich nämlich, daß der Schiffcheninhalt nach den Versuchen von einer glasigen, blaustrichig violetten Schicht von geringer Dicke überzogen war. Die darunterliegenden Teile der Schmelze hatten das stets beobachtete uneinheitliche Aussehen. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Schichtbildung die Dampfdruckwerte des Bodenkörpers wesentlich vermindert.

Die Beobachtungen der Bariumverdampfung an den verschiedenen Schmelzen zeigen, daß die beiden Komponenten bei höheren Temperaturen bestimmt nicht als einfaches Gemisch vorliegen. Es liegt vielmehr unbedingt eine Wechselwirkung zwischen Barium und Bariumoxyd vor, die aber durch die Bildung von  $\text{Ba}_2\text{O}$  nicht zu deuten ist. Die beste Erklärung für die Erscheinung ist durch die Annahme einer Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium gegeben. Hierfür spricht auch das Auftreten gut ausgeprägter Würfel mit parallel geordneten Kanten.

Es war nun noch zu untersuchen, ob diese Löslichkeit tatsächlich vorliegt und in welcher Weise sie temperaturabhängig ist. Hierzu wurden in einem 10 cm langen, schmalen Eisenschiffchen Bariummetall und Bariumoxyd in abgewogener Menge zusammen erhitzt. In der Mitte des Schiffchens befand sich eine Trennwand aus engmaschigem Eisendrahtgewebe, wodurch verhindert werden sollte, daß Bariumoxydstückchen durch geschmolzenes Metall auf die

andere Schiffchenseite geschwemmt wurden. Nur das gelöste Bariumoxyd konnte nach beendetem Versuch auf der Bariummetallseite des Schiffchens auftreten. Die einzelnen Versuche wurden bei den Temperaturen 725, 1000 und 1200° C durchgeführt.

Nach jedem Versuch wurde zunächst die Barium- und die Bariumoxydseite des Schiffchens analytisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß der BaO-Anteil auf beiden Seiten der gleiche war, solange ein bestimmter Bariumoxydzusatz nicht überschritten wurde.

Sobald jedoch mehr Bariumoxyd zugegeben wurde als diesem Anteil entsprach, stellte sich auf der Bariumseite des Schiffchens ein gleichbleibender BaO-Gehalt ein, der weder durch größere Zusätze an Bariumoxyd noch durch längeres Erhitzen zu beeinflussen war. Lediglich durch Änderung der Temperaturbedingungen konnte die aufgenommene Bariumoxydmenge geändert werden.

Aus diesem Befund ergibt sich eindeutig eine Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium. Im Einklang hiermit steht auch die Beobachtung, daß bei größeren Bariumoxydzusätzen stets noch ungelöste BaO-Stücke aus der sonst glatten Schmelzoberfläche herausragten.

Nachdem somit feststand, daß tatsächlich die vermutete Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium vorlag, war noch die Temperaturabhängigkeit dieser Löslichkeit festzustellen. Eine Untersuchung der BaO-Seite der Schmelzen war nicht mehr erforderlich.

Zu den Analysen selbst ist noch zu bemerken, daß die untersuchten Proben zwar stets aus einem Gemenge von Metall und roten BaO-Kristallen bestanden. Die Verteilung dieser beiden Anteile war jedoch so gleichmäßig, daß gegen die chemische Untersuchung keine Bedenken bestanden.

Eine Zusammenstellung der Löslichkeitsversuche enthält die Tabelle 3. Die Abb. 2 und 3 geben die gefundenen Werte in Kurvenform wieder.

Die gestrichelte Kurve der Abb. 2 zeigt den theoretischen Wert an, der bei der völligen Mischbarkeit der beiden Stoffe zu erwarten ist. Der Verlauf der erhaltenen Kurvenschar weist deutlich auf eine temperaturabhängige Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium hin. Die Abweichungen einzelner Kurvenpunkte erklären sich durch Analysenfehler und kleine Temperaturschwankungen bei den einzelnen Versuchen. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, spielen auch Schwankungen im Gehalt der Ausgangsstoffe eine Rolle. Mit zunehmendem Reinheitsgrad des Bariumoxyds steigt die Löslichkeit in Barium etwas an.

Tabelle 3  
Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium

Zusammensetzung	Erhitzung	Metallgehalt des Schiffchens in Gewichts-%	
		Ba-Seite	BaO-Seite
1 Ba + 0,1 BaO	8 Std. 725° C	87,2	87,7
1 „ + 0,2 „		83,7	
1 „ + 0,6 „		80,8	
1 „ + 0,8 „		82,9	
1 „ + 1,0 „		84,0	Mittelwert
1 „ + 1,2 „		84,9	83,0
1 „ + 1,6 „		82,4	
1 Ba + 0,1 BaO	1 Std. 1000° C	88,9	88,7
1 „ + 0,2 „		80,9	80,0
1 „ + 0,6 „		69,1	
1 „ + 0,8 „		70,3	
1 „ + 1,0 „		68,3	Mittelwert
1 „ + 1,4 „		70,4	69,9
1 „ + 1,6 „		71,5	
1 Ba + 0,1 BaO	1 Std. 1200° C	89,7	90,1
1 „ + 0,2 „		85,0	85,8
1 „ + 0,4 „		70,1	
1 „ + 0,8 „		59,9	
1 „ + 1,0 „		58,6	
1 „ + 1,2 „		58,5	Mittelwert
1 „ + 1,4 „		61,1	58,9
1 „ + 1,6 „		56,5	
1 Ba + 0,4 BaO	BaO von KAHLBAUM bei 1300° C nachgeglüht	8 Std. 725° C	76,9
1 „ + 0,4 „		78,0	
1 „ + 0,6 „		77,1	
1 „ + 0,6 „		75,7	
1 „ + 0,6 „		70,2	
1 „ + 1,0 „		72,0	
1 „ + 0,6 „		68,6	
1 „ + 1,0 „		66,9	
1 „ + 0,4 „		67,7	
1 „ + 1,0 „		58,9	
1 „ + 0,6 „		61,6	
1 „ + 0,6 „		54,0	
1 „ + 0,6 „		50,4	

Wie man weiter erkennt, liegt die Löslichkeit von Bariumoxyd in Barium bei den von GUNTZ und BENOIT angegebenen Temperaturen zur Darstellung des  $\text{Ba}_2\text{O}$  in einer Größenordnung, die dem Mischungsverhältnis 1 Ba : 1 BaO nahekommt. Es besteht somit die Möglichkeit, daß die abweichenden Ergebnisse dieser Forscher dadurch zu erklären sind, daß ihnen die von mir beobachtete Löslichkeit entgangen ist.

Auch die Beobachtungen über die Verdampfung von Barium aus BaO-Ba-Schmelzen lassen sich durch Lösungsvorgänge gut

erklären. Da Lösungen allgemein einen geringeren Dampfdruck aufweisen als das reine Lösungsmittel, muß man dies auch bei einer Lösung von BaO in Ba erwarten. Tatsächlich verläuft die Bariumverdampfung bei Schmelzen mit höherem BaO-Gehalt äußerst träge. Eine lebhafte Verdampfung ist erst wahrzunehmen, wenn die Schmelzen weniger als 30 v. H. BaO enthalten (entsprechend 1 BaO +

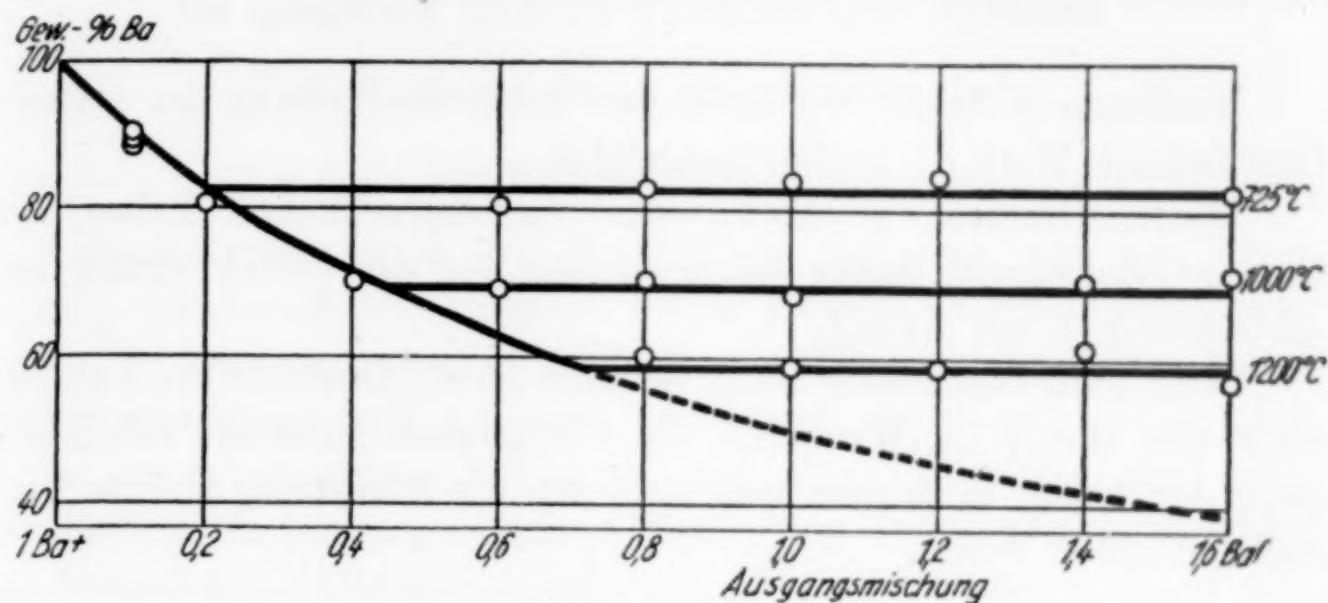


Abb. 2. Ba-BaO

Zusammensetzung der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur

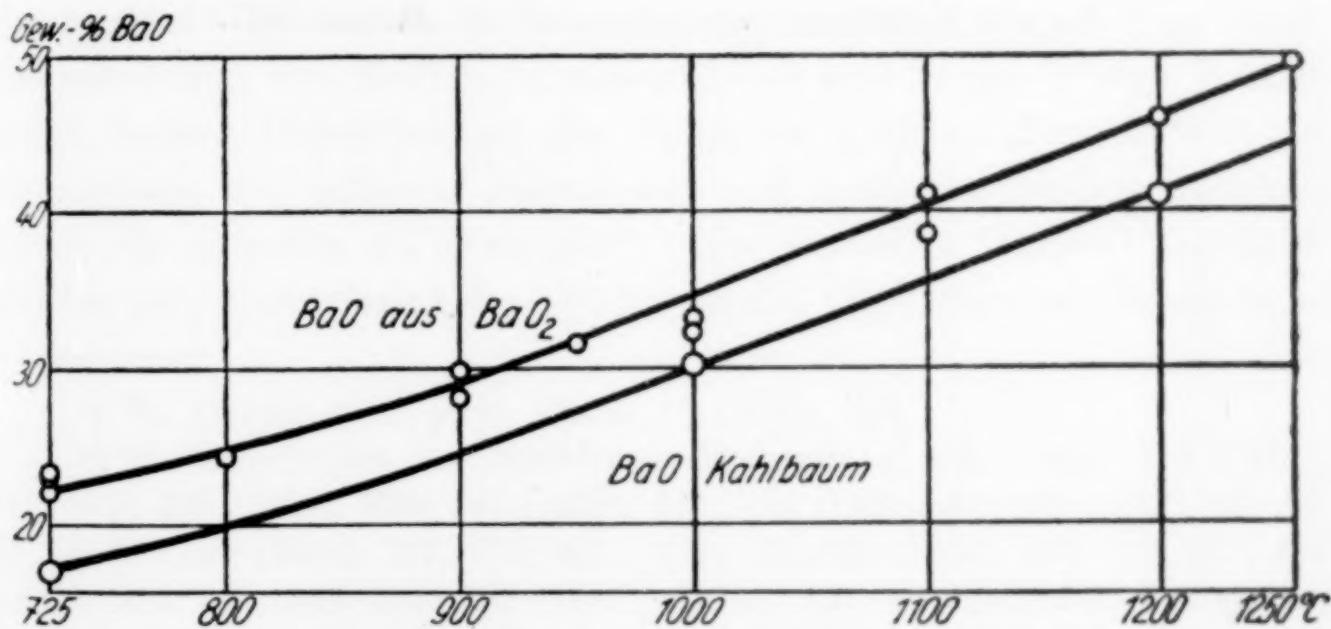


Abb. 3. Löslichkeit von BaO in Ba

2,5 Ba). Die Löslichkeit des Bariumoxyds gleicher Herstellung bei der gleichen Temperatur (900° C) beträgt 28%. Diese ziemlich gute Übereinstimmung dürfte kein Zufall sein. Man kann vielmehr annehmen, daß der durch gelöstes BaO an sich schon verminderter Dampfdruck des Bariums noch weiter verringert wird, wenn es infolge von Übersättigung an der Schmelzoberfläche zur Ausscheidung von Bariumoxyd kommt. Daß dies offenbar der Fall war, geht daraus

hervor, daß die Schmelzen von einer glasartigen, oxydischen Haut bedeckt waren.

Ein Grund, die Bildung von Bariumsuboxyd anzunehmen, scheint mir an Hand der zahlreichen Versuche nicht mehr vorzuliegen. Die auffällige Farbänderung verleitet zwar dazu, ist aber lediglich bedingt durch eine geringe Aufnahme von Barium in Bariumoxyd, das hierbei eine kräftige Rotfärbung annimmt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Versuchsabteilung der Osram-Gesellschaft Werk A, Berlin, ausgeführt.

Herrn Direktor Dr. MEY, dem wissenschaftlichen Leiter der Osram-Gesellschaft, danke ich aufrichtig für die Genehmigung zur Ausführung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Direktor Dr. FRIEDERICH und Herrn Dr. WIEGAND, die mit großem Interesse den Fortgang der Arbeit verfolgten und stets um die Förderung meiner Versuche bemüht waren.

**Berlin, Werk A der Osram-Gesellschaft.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1937.

## Das System Natriumthiosulfat/Silberthiosulfat im gelösten und kristallisierten Zustand

Von H. BRINTZINGER und W. ECKARDT

Mit einer Figur im Text

„Noch immer wird der Trugschluß, daß das, was aus einer Lösung auskristallisiert, auch in ihr in gleicher Beschaffenheit enthalten sei, täglich gemacht.“ Dieser von Wl. OSTWALD<sup>1)</sup> im Jahre 1895 geschriebene Satz gilt auch heute noch, denn noch immer wird die a priori gemachte Annahme, daß eine mit einem sich ausscheidenden Bodenkörper sich in Berührung befindende Lösung die den Bodenkörper bildende Verbindung auch im gelösten Zustand enthalten müsse, fast allgemein als gültig angesehen. Diese Annahme kann aber nicht als durch Experimentaluntersuchungen generell sichergestellt gelten, da ja über die Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen von Stoffen im wesentlichen erst in den letzten Jahren durch unsere Untersuchung der Stoffe im gelösten Zustand<sup>2)</sup> sowie hinsichtlich der gelösten Polysäuren und hydrolysierenden Systeme durch die Arbeiten G. JANDER's<sup>3)</sup> experimentelles Material beschafft worden ist. Uns scheint die These von der Gleichheit der Zusammen-

<sup>1)</sup> Wl. OSTWALD, Z. phys. Chem. **17** (1895), 445.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 145, 150; **172** (1928), 426; **181** (1929), 237; **184** (1929), 97; **196** (1931), 33, 44, 50, 55, 61; **220** (1934), 172, 177; **221** (1934), 21; **222** (1935), 113, 312, 317; **223** (1935), 101, 106, 253, 393; **224** (1935), 93, 97, 103, 280, 283, 325; **225** (1935), 33, 213, 217, 221, 312, 365; **227** (1936), 107, 341, 351; **228** (1936), 61, 77; **229** (1936), 410; **230** (1936), 28, 176, 381, 416; **231** (1937); Naturwiss. **18** (1930), 354; Ber. **65** (1932), 988; Angew. Chem. **46** (1933), 389; **47** (1934), 61; Koll.-Ztschr. **68** (1934), 36; **70** (1935), 198.

<sup>3)</sup> G. JANDER und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 225; **158** (1926), 321; **162** (1927), 141; **177** (1928), 345; **180** (1929), 129; **187** (1930), 60; **193** (1930), 1; **194** (1930), 383; **200** (1931), 257; **201** (1931), 361; **206** (1932), 241; **208** (1932), 145; **211** (1933), 49; **212** (1933), 1; **214** (1933), 145, 275; **215** (1933), 310; **217** (1934), 65; **219** (1934), 263; **220** (1934), 201; **225** (1935), 162; **229** (1936), 129; Z. phys. Chem. (A) **144** (1929), 197; **149** (1930), 97; Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. **36** (1925), 113; Kolloidchem. Beih. **41** (1935), 1, 297.

setzung gelöster und kristallisierte Verbindungen schon von vornherein auf Grund der Überlegung, daß die Stoffe im kristallisierten Zustand anders bedingt sind als im gelösten Zustand, keine allgemeine Gültigkeit zu besitzen.

Über die Zusammensetzung der kristallisierten Verbindungen im allgemeinen, auch der verschiedenen aus einem System mehrerer Komponenten sich als Bodenkörper abscheidenden Verbindungen, ist man dank der sehr zahlreichen und überaus sorgfältig ausgeführten chemischen und physikalischen Untersuchungen zum weitaus größten Teil aufs genaueste unterrichtet. Dagegen weiß man — wie erwähnt — verhältnismäßig wenig über die Zusammensetzung der in Lösung sich befindlichen Einzelteilchen von Verbindungen, da man ja diese Einzelteilchen als solche nicht isolieren und für sich untersuchen kann. Für die Untersuchung der gelösten Einzelteilchen kommen daher nur physikalisch-chemische Meßmethoden in Betracht. Allerdings werden in den meisten Fällen alle diejenigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung ausscheiden müssen, die auf der Ermittlung der Zahl der gelösten Einzelteilchen beruhen, wie unter anderen die kryoskopische Methode. Solche Methoden geben an, in wieviele Einzelteilchen eine abgewogene Menge einer bestimmten im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand sich befindenden Verbindung beim Lösen in einer bestimmten, im Überschuß anzuwendenden Menge eines Lösungsmittels zerfällt, sie vermögen aber nichts oder nur andeutungsweise etwas darüber auszusagen, ob die in Lösung gegangenen Teilchen des zu untersuchenden Stoffes mit Molekülen des Lösungsmittels eine chemische Verbindung bilden oder ob sie mit in der Lösung vorhandenen anderen Stoffen eventuell unter Bildung neuer Verbindungen reagiert haben bzw. welche Verbindungen hierbei entstanden sind. Insbesondere müssen derartige Methoden stets dann versagen, wenn nur in Lösung existenzfähige Verbindungen untersucht werden sollen, die man also nicht abwägen und in einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels auflösen kann. Alle Methoden, die von dem aufzulösenden festen, flüssigen oder gasförmigen Stoff selbst auszugehen gezwungen sind und sich auf diesen beziehen müssen, können also für die Untersuchung der Zusammensetzung der Stoffe im gelösten Zustand nur hilfsweise herangezogen werden.

Um in Lösung sich befindende Einzelteilchen als solche zu untersuchen und kennen zu lernen, müssen im wesentlichen Methoden angewandt werden, die bestimmte Eigenschaften der gelösten Einzel-

teilchen zu messen gestatten. Eine solche Methode ist die von dem einen von uns ausgearbeitete Dialysenmethode<sup>1)</sup>, mit deren Hilfe man das Gewicht von gelösten Einzelteilchen, insbesondere von anorganischen Ionen, mit guter Genauigkeit bestimmen kann. Die Messung mit der Dialysenmethode beruht auf der Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsabnahme der in einer Lösung sich befindenden Einzelteilchen infolge deren Diffusion durch die Poren einer sehr dünnen Membran in das reine Lösungsmittel.

Ferner lassen sich gelöste Stoffe auch mit Hilfe des von W. OEHOLM<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Verfahrens zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei freier Diffusion untersuchen, das von G. JANDER<sup>3)</sup> für die Untersuchung der hydrolysierenden Systeme sowie der Polysäuren angewandt wurde. Zur Ergänzung der durch diese Methoden erhaltenen Resultate werden oft mit Vorteil noch andere Untersuchungsverfahren, wie z. B. die potentiometrische Maßanalyse, die Spektralanalyse, die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens und des elektrischen Wanderungssinnes sowie der Röntgenuntersuchungen herangezogen.

#### **Das System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im gelösten Zustand**

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die verschiedensten Systeme daraufhin zu untersuchen, welche Einzelteilchen sie bei den verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Komponenten im gelösten Zustand enthalten. Wir schließen damit eine bei der Untersuchung aller dieser Systeme stets offen gebliebene Lücke, die das gesamte Gebiet der Lösung umfaßt, da bisher stets nur die unter den verschiedensten Bedingungen von Konzentration und Temperatur sich ausscheidenden Bodenkörper untersucht wurden, während die Zusammensetzung der unter diesen Bedingungen in den Lösungen vorhandenen Einzelteilchen nicht ermittelt werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeiten untersuchten wir auch das System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im gelösten Zustand und stellten fest, welche Arten von Einzelteilchen bei variierender Konzentration von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat existieren.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  bei 25°C wurden von H. BASSETT und I. T. LEMON<sup>4)</sup> studiert, die

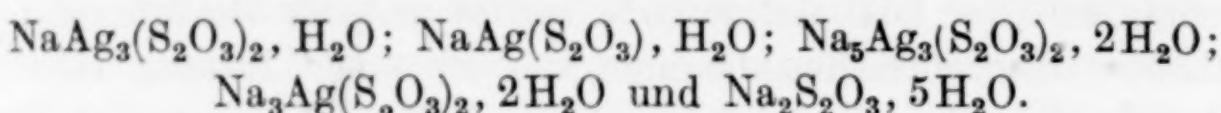
<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, l. c.

<sup>2)</sup> W. OEHOLM, Z. phys. Chem. 50 (1904), 309.

<sup>3)</sup> G. JANDER, l. c.

<sup>4)</sup> H. BASSETT u. I. T. LEMON, Journ. chem. Soc. London 135 (1933), 1423.

auch die unter den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen stabilen Bodenkörper untersuchten. Ihre Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Je nach den Konzentrationen der beiden Komponenten scheiden sich längs der Löslichkeitslinie folgende Verbindungen aus:



Wir kennen also die Zusammensetzung der verschiedenen, je nach den Konzentrationsverhältnissen der Lösung sich mit dieser im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper. Wir haben aber keine experimentell begründete Kenntnis über die Zusammensetzung der Teilchen, die sich in den mit diesen Bodenkörpern im Gleichgewicht befindlichen Lösungen im gelösten Zustand befinden. Und ebenso wenig wissen wir über den Aufbau derjenigen Ionen, die in den verschiedenen möglichen Lösungen des von der Löslichkeitslinie eingeschlossenen Gebiets unseres Systems gelöst vorhanden sind. Über die Zusammensetzung der gelösten Teilchen der Lösungen aller derartigen Systeme liegen keine experimentellen Daten vor.

Wir bestimmten nun mit Hilfe der Dialysenmethode die Ionen gewichte der komplexen Thiosulfatoargentaationen, die in den an Natriumthiosulfat und Silberthiosulfat verschieden konzentrierten Lösungen vorhanden waren. Die eingehaltenen Versuchsbedingungen waren dabei folgende: Membran: Cuprophan (Qualität 15), Volumen der zu dialysierenden Lösungen:  $35 \text{ cm}^3$ , Membranfläche:  $35 \text{ cm}^2$ , Volumen der Außenflüssigkeiten:  $4500 \text{ cm}^3$ , Außen- und Innenflüssigkeit gerührt, Temperatur:  $25^\circ\text{C}$  (um die gleiche Versuchstemperatur zu haben, wie sie von BASSETT und LEMON für die Löslichkeitsbestimmungen eingehalten wurde). Die Konzentration der Lösungen hinsichtlich der Komponenten des Systems wurde der Problemstellung entsprechend variiert, sie wurde in Gramm je 100 g Lösung für jede Komponente angegeben. Als Bezugslösung diente  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 0,1 normal in der Lösung der jeweiligen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration. Die Außenflüssigkeiten besaßen stets genau dieselbe Konzentration an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wie die zu untersuchenden bzw. die das Bezugslösung enthaltenden Lösungen.

Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung der Konzentrationen  $c_0$  und  $c_t$  sowohl der komplexen Thiosulfatoargentaatlösungen als auch der Chromatlösungen, insbesondere in den hochkonzentrierten Natriumthiosulfatlösungen. Wir versuchten zunächst das Silber dadurch zu bestimmen, daß wir die Lösung ansäuerten und das neben

Schwefel ausgeschiedene Silbersulfid im Tiegelofen bei 1000°C zu Silber verglühten. Die durch diese Methode erhaltenen Analysenergebnisse werden aber bei hohen Thiosulfatkonzentrationen unsicher, weil dann der ausgeschiedene Niederschlag noch beträchtliche Mengen von in der Lösung vorhandenen Stoffen adsorbiert, von denen er sich auch durch langes Auswaschen nicht ganz befreien läßt. Umfällen war wegen der großen Mengen mitausgeschiedenen Schwefels auch nicht geeignet. Wir benutzten deshalb das von A. STEIGMANN<sup>1)</sup> angegebene Verfahren, nach dem aus ammoniakalischen oder thiosulfathaltigen Silberlösungen das Silber quantitativ mit Natriumhyposulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , abgeschieden werden kann. Hierzu wurde die Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und bei Wasserbadtemperatur mit einer gesättigten Lösung von Natriumhyposulfit versetzt. Nach einiger Zeit wurde zum Sieden erhitzt, wodurch sich der aus Silber und Silberoxyd bestehende Niederschlag gut absetzte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ein gelegentlich an den Wänden des Fällungsgefäßes sich ansetzender Belag von Silber durch Abspritzen mit heißem Wasser ebenfalls auf das Filter gespült, mit heißem Wasser gut nachgewaschen und der Filterinhalt im Tiegelofen zu Silber verglüht.

Die Bestimmung des als Bezugssubstanz dienenden Chromations wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Chromatlösung wurde mit soviel Natriumhyposulfitlösung versetzt, daß die Färbung der Lösung die völlige Reduktion des Chromats zu Chrom(3) anzeigen und ein Teil desselben schon als Chrom(3)-hydroxyd ausfiel. Dann wurde ammoniakalisch gemacht, aufgekocht, das ausgeschiedene Chrom(3)-hydroxyd abfiltriert, gewaschen und in 2 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Die Lösung wurde mit etwas Silbersulfat und 2 g Ammoniumpersulfat versetzt und nun bis zur völligen Oxydation zu Chromat und zur vollkommenen Zerstörung des Persulfats gekocht, worauf das entstandene Chromation jodometrisch bestimmt wurde.

Die aus diesen Daten sich berechnenden Dialysenkoeffizienten für die komplexen Thiosulfatoargentaationen und das Bezugssubstanz  $\text{CrO}_4^{2-}$  sind mit den zugehörigen Silber- und Natriumthiosulfatkonzentrationen in der Tabelle 1 aufgeführt<sup>2)</sup>. In diese Tabelle

<sup>1)</sup> A. STEIGMANN, Chem.-Ztg. 47 (1923), 872.

<sup>2)</sup> Etwa 50 verschiedene Konzentrationskombinationen des Systems  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  wurden untersucht. Aus Gründen der Raumersparnis wurde nur etwa die Hälfte der Untersuchungen in die Tabelle aufgenommen. Dies konnte ohne Beeinträchtigung des Gesamtergebnisses geschehen, da sich die Ergebnisse der nicht aufgeführten Versuche den angegebenen völlig anschließen.

wurden auch die aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionen-gewichte aufgenommen.

Tabelle 1

Nr.	g in 100 g Lös.		$\lambda_{\text{Thiosulfatoargentataat}}$	$\lambda_{\text{CrO}_4}$	Ionengewicht	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$			Gef.	Ber. für
1	0,8	0,8	0,5102 ± 0,0005	0,9794	428	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
2	3,6	1,6	0,4770 ± 0,0009	0,9303	441	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
3	3,6	2,6	0,4790 ± 0,0010	0,9303	438	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
4	7,0	1,6	0,4278 ± 0,0008	0,8381	445	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
5	7,0	3,7	0,4258 ± 0,0006	0,8381	449	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
6	13,4	1,7	0,3528 ± 0,0028	0,6649	412	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
7	13,4	6,2	0,3462 ± 0,0013	0,6649	428	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
8	21,1	1,6	0,2666 ± 0,0006	0,5183	438	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
9	21,1	16,3	0,2674 ± 0,0009	0,5183	436	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
10	21,1	10,8	0,2580 ± 0,0017	0,5144	450	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
11	28,0	19,4	0,1948 ± 0,0014	0,3804	443	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
12	29,5	2,1	0,1650 ± 0,0009	0,3227	444	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
13	29,8	20,3	0,1945 ± 0,0030	0,3867	459	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
14	31,6	3,0	0,1560 ± 0,0017	0,3115	462	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$
15	31,6	14,3	0,1529 ± 0,0039	0,3115	481	Uneinheitlich, da Übergang von $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ in $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$
16	34,7	1,8	0,1255 ± 0,0212	0,2886	613	
17	34,7	15,3	0,1325 ± 0,0188	0,2846	555	
18	37,7	1,5	0,1068 ± 0,0073	0,2900	856	
19	37,7	12,8	0,1137 ± 0,0051	0,2880	844	
20	38,3	8,4	0,0897 ± 0,0038	0,2430	852	
21	38,3	2,0	0,0887 ± 0,0042	0,2430	871	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$
22	40,0	2,0	0,0834 ± 0,0014	0,2309	889	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$
23	40,0	9,9	0,0980 ± 0,0012	0,2696	894	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$
24	43,0	3,0	0,0804 ± 0,0021	0,2230	893	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$
25	43,0	7,2	0,0806 ± 0,0019	0,2230	888	$[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$

Es ergibt sich also, daß das Gebiet der Lösungen des Systems  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in drei verschiedene Bereiche einzuteilen ist:

1. in das Existenzgebiet des Ions  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ ,
2. in das bei sehr hohen Thiosulfationenkonzentrationen beständigen Ions  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ , und
3. in das verhältnismäßig breite Gebiet des allmählichen Überganges des einen Ions in das andere.

Das Existenzgebiet des Ions  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  umfaßt die Lösungen von sehr geringer Konzentration an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Konzentration von etwa 30 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in 100 g Lösung. Da innerhalb dieses Gebietes stets soviel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vorhanden ist als zur Bildung der Verbindung  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  erforderlich ist, so sind Änderungen der Konzentration von  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ohne großen Einfluß auf die Zusammensetzung des im gelösten Zustand vorhandenen Thiosulfatoargentats.

Steigt die  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration über etwa 31 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , so bilden sich in durch unsere Untersuchungsmethode nun deutlich wahrnehmbaren Mengen aus  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  und  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  die schwereren Ionen  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ . Die Menge der so gebildeten  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ -Ionen nimmt nunmehr mit weiter steigender Natriumthiosulfatkonzentration zu, sie ist bei der Konzentration von 34 bis 35 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$  noch relativ gering, nimmt dann aber rasch zu; von 38—39 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$  an bis zur Sättigung der Lösung an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden Thiosulfatoargentaationen praktisch völlig zugunsten des Ions  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ , wie aus unseren Messungen eindeutig hervorgeht. Das Übergangsgebiet umfaßt demnach die Lösungen mit einem Gehalt von etwa 30 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis etwa 39 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , während das Existenzgebiet des Hexathiosulfato-diargentaations  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$  durch die Natriumthiosulfatkonzentrationen von 39 g bis zur Sättigung bei rund 43 g/100 g Lösung, sowie die unter diesen Bedingungen verschiedenen möglichen Silberthiosulfatkonzentrationen gekennzeichnet ist.

Im Existenzgebiet des  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -Ions bleibt also das mit diesem im Gleichgewicht stehende  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ -Ion unter der Nachweisbarkeitsschwelle der Untersuchungsmethode, ebenso wie das  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -Ion im Gebiet des  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ -Ions nicht nachgewiesen werden kann. In jedem dieser beiden Gebiete ist also das betreffende Thiosulfatoargentaion praktisch allein vorhanden. Dies geht aus den praktisch einheitlichen, also bei verschieden langer Dialysendauer keinen Gang aufweisenden Dialysenkoeffizienten deutlich hervor.

Die Grenzen zwischen den Existenzbereichen der beiden Thiosulfatoargentaationen und dem breiten Übergangsgebiet zwischen diesen, die in die Fig. 1 gestrichelt eingetragen sind, dürfen natürlich nicht als so scharf wie in der Zeichnung gezogen betrachtet werden. Die gestrichelten Linien sollen nur andeuten, daß hier das vorher nicht nachweisbare andere komplexe Ion über die Nachweisbarkeitsschwelle zu treten beginnt.

Aus der Fig. 1 erkennt man, daß jedes der drei so gekennzeichneten Gebiete nach oben ungefähr begrenzt wird von der Ausscheidungslinie je eines der festen Silberkomplexsalze.

Wesentlich und von grundlegender Bedeutung ist die aus unseren Untersuchungen hervorgehende Tatsache, daß von den ihrer

Zusammensetzung nach von BASSETT und LEMON festgestellten kristallisierten Natriumsilberthiosulfatverbindungen, die sich bei gegebener Temperatur aus der Lösung des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  je nach der Konzentration der beiden Komponenten als Bodenkörper ausscheiden, nur eine, nämlich die Verbindung mit der einfachsten Summenformel  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$  und zwar in der dimeren Form  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  im gelösten Zustand vorhanden ist bzw. nachgewiesen werden kann. Die beiden im kristallisierten Zustand

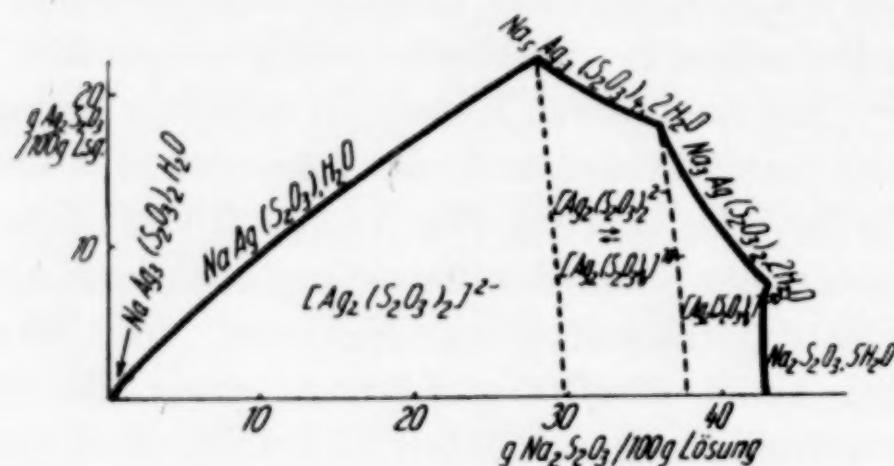


Fig. 1. Das System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$

existierenden Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  und  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  sind dagegen im gelösten Zustand nicht oder höchstens in einer unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegenden Konzentration vorhanden. Vielmehr enthalten die Lösungen mit den sehr hohen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen von 38—43 g/100 g-Lösung, die bei genügend hohen  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen die Verbindung  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  ausscheiden, das Ion  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ , und die Verbindung  $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  wird aus Lösungen ausgeschieden, in denen die Ionen  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{Na}^{1+}$  in nachweisbaren Mengen nebeneinander vorliegen.

Über die Bildung der kristallisierten Verbindungen  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  und  $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  aus den mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösungen lassen sich vorerst nur Vermutungen anstellen. Es ist aber denkbar, daß in den Lösungen, die mit diesen Bodenkörpern im Gleichgewicht stehen, doch zu einem, wenn auch äußerst kleinen Betrag die diesen kristallisierten Verbindungen zugrunde liegenden Bausteine sich im Gleichgewicht mit den als praktisch einheitlich in den Lösungen vorliegend gefundenen Ionen  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$  bzw. dem Gemisch dieser Ions mit  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -Ion befinden.

Eine aus einer Lösung sich als Bodenkörper ausscheidende Verbindung kann also in dieser Lösung praktisch quantitativ präformiert

vorliegen, wie im Falle der Verbindung  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , es besteht aber auch, wie wir gesehen haben, durchaus die Möglichkeit, daß sie nur zu einem äußerst geringen, nicht nachweisbaren Betrag als solche vorgebildet ist, die kristallisierte Verbindung also über eine denkbare, wenn auch vorläufig noch nicht nachweisbare gelöste Zwischenstufe derselben Zusammensetzung mit einer ganz anders zusammengesetzten, in der Lösung praktisch ausschließlich vorliegenden Verbindung im Gleichgewicht steht.

Es ist deshalb auch umgekehrt nicht möglich, auf Grund der Zusammensetzung einer Verbindung, die sich als Bodenkörper aus einem System von zwei oder mehr Stoffen abgeschieden hat, einen bündigen Schluß auf die Zusammensetzung der in der Lösung des betreffenden Systems vorliegenden Verbindung zu ziehen.

#### Zusammenfassung

1. Aus der Untersuchung des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im gelösten Zustand ergibt sich, daß je nach der Konzentration der Lösung an beiden Komponenten, besonders aber an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , zwei verschiedene komplexe Natrium-Silber-Thiosulfatverbindungen bestehen können. Das Existenzgebiet der Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  befindet sich bei Natriumthiosulfatkonzentrationen der Lösung bis zu etwa 30 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , während die Verbindung  $\text{Na}_{10}[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]$  nur bei den extrem hohen Natriumthiosulfatkonzentrationen von etwa 39 g bis etwa 43 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , d. h. bis zur Sättigung der Lösung an Natriumthiosulfat, zu existieren vermag. Zwischen den Existenzbereichen dieser beiden Verbindungen, also von etwa 30 g bis etwa 39 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , befindet sich das Gebiet des allmählichen, von der Konzentration der Lösung an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  abhängigen Überganges der einen Verbindung in die andere. In diesem Gebiet sind also beide Verbindungen zugleich in nachweisbaren Mengen nebeneinander vorhanden.

2. Ganz allgemein ergab die Untersuchung, daß eine als Bodenkörper aus einem derartigen System sich ausscheidende Verbindung im gelösten Zustand schon als solche vorgebildet sein kann, wie z. B. im Falle der Verbindung  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , die sich aus einer Lösung abscheidet, in welcher diese Verbindung praktisch quantitativ als solche gelöst vorhanden ist.

Dieses Verhalten wird in den weitaus meisten Fällen die Norm sein, wie auch aus den meisten der von uns ausgeführten Untersuchungen der Stoffe, insbesondere der komplexen Verbindungen, im

gelösten Zustand hervorgeht. Aber es zeigte sich auch die Möglichkeit, daß eine aus einem System sich als Bodenkörper ausscheidende Verbindung als solche im gelösten Zustand nicht nachgewiesen werden kann. Bei dem von uns untersuchten System steht so der kristallisierten Verbindung  $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  die gelöste Verbindung  $\text{Na}_{10}[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]$  gegenüber, während die kristallisierte Verbindung  $\text{Na}_5\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Lösungen im Gleichgewicht steht, in denen die Verbindungen  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  und  $\text{Na}_{10}[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]$  nebeneinander enthalten sind.

Aus der Zusammensetzung eines Stoffes im kristallisierten Zustand läßt sich demnach nicht der bündige Schluß ziehen, daß in der diesen Stoff ausscheidenden Lösung dieselbe Verbindung in nachweisbarer Menge gelöst vorhanden ist.

**Jena,** Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität, November 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1937.

## Zur Kenntnis der Dialysenmethode

### V. Der Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration auf die Größe des Dialysenkoeffizienten

Von H. BRINTZINGER und W. ECKARDT

Mit einer Figur im Text

Die Bestimmung des Gewichtes eines Ions mit Hilfe der Dialysenmethode<sup>1)</sup> führt bekanntlich nur dann zu richtigen Resultaten, wenn die Dialyse in einer Lösung durchgeführt wird, die außer dem zu untersuchenden Ion noch einen passenden Fremdelektrolyten im Überschuß enthält. Die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge eines geeigneten Fremdelektrolyten ist erforderlich, damit das zu untersuchende Ion elektrostatisch unabhängig von dem ihm zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ion zu diffundieren vermag.

Es war uns nun bei unseren Untersuchungen der Stoffe im gelösten Zustand schon immer aufgefallen, daß bei Einhaltung sonst völlig gleicher Versuchsbedingungen der Dialysenkoeffizient eines Ions nicht unabhängig von der Konzentration des in der Lösung noch vorhandenen Fremdelektrolyten ist.

Die Untersuchung des Systems  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im gelösten Zustand, die unter Einhaltung der verschiedensten Konzentrationen der beiden Komponenten durchgeführt wurde, gab uns einen erneuten Hinweis auf einen sicher bestehenden Zusammenhang zwischen der Größe des Dialysenkoeffizienten eines Ions und der Konzentration des in der Lösung vorhandenen Fremdelektrolyten.

Um diesen Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration auf die Ionengewichtsbestimmung von vornherein auszuschließen, haben wir bei sämtlichen unserer Messungen stets grundsätzlich ein und dieselbe Fremdelektrolytkonzentration sowohl in der Lösung des zu untersuchenden Ions und der des Bezugsions als auch in der Außenflüssigkeit des Dialysators dadurch eingehalten, daß wir als Außenflüssigkeit sowie als Lösungsmittel für das zu bestimmende Ion und

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Naturwiss. 18 (1930), 354; Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 33, 55.

das Bezugssion stets dieselbe Fremdelektrolytlösung gleicher Herstellung anwandten.

Für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Dialysenkoeffizienten und Fremdelektrolytkonzentration ist es Voraussetzung, daß solche Systeme herangezogen werden, bei denen zwar die Konzentration des Fremdelektrolytes variiert, diejenige des Ions, dessen Dialysenkoeffizient bestimmt wird, dagegen nicht oder nur in verhältnismäßig engen Grenzen. Eine weitere Voraussetzung für die Erkennung des Gesetzes zwischen Dialysenkoeffizient und Fremdelektrolytkonzentration ist die Heranziehung nur solcher Versuchsreihen, die mit ein und derselben Membran ausgeführt wurden, da die Stärke der verschiedenen Membranen ja nicht absolut gleich ist, und die Größe der Dialysenkoeffizienten innerhalb gewisser Membranstärkegrenzen der Membranstärke umgekehrt proportional ist. Aus diesem Grunde konnte das in unserer Arbeit über „Die Zusammensetzung der Stoffe im kristallisierten und gelösten Zustand“ angegebene Versuchsmaterial nicht verwendet werden, da zwei verschiedene Membranen (beide allerdings Cuprophan Qualität 15) mit nicht absolut gleicher Stärke dort zur Anwendung kamen. Wir führten deshalb eine zweite Reihe von Messungen über das für diese Untersuchung sich besonders eignende System  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei der konstanten  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 1,0 g  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g-Lösung}$ , aber variierender  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration aus. Ebenso wurden die Dialysenkoeffizienten für das Bezugssion  $\text{CrO}_4^{2-}$  gemessen, das stets 0,1 normal in den verschieden konzentrierten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen vorhanden war. Da sich Zusammensetzung und Ionengewicht des Chromations mit zunehmender Natriumthiosulfatkonzentration nicht ändern, so wird gerade die Ermittlung der Größe des Dialysenkoeffizienten von Chromation als Funktion der Fremdelektrolytkonzentration einen ungestörten Aufschluß über die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen beiden Größen geben. Ferner läßt sich a priori voraussagen, daß eine Veränderung des Ionengewichtes, d. h. der Zusammensetzung des untersuchten Ions infolge der Änderung der Konzentration des Fremdelektrolyten, wie wir sie im Falle der beiden komplexen Thiosulfatoargentaationen festgestellt haben, auch in der gesetzmäßigen Beziehung zwischen Dialysenkoeffizient und Fremdelektrolytkonzentration zum Ausdruck kommen muß. Ein Übergangsgebiet zwischen zwei Ionenarten wird sich also durch eine Störung des gesetzmäßigen Zusammenhangs beider Größen bemerkbar machen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die experimentellen Bedingungen entsprachen völlig den in der vorausgehenden Arbeit eingehaltenen. Um einen Hinweis zu erhalten, welcher Art der Zusammenhang zwischen der Größe des Dialysenkoeffizienten eines Ions und der Konzentration des bei der Untersuchung dieses Ions in der Lösung vorhandenen Fremdelektrolyten ist, trugen wir die gefundenen Dialysenkoeffizienten auf der Ordinate und die Fremdelektrolytkonzentrationen auf der Abszisse eines Koordinatensystems auf. Aus der so erhaltenen Kurve ergab sich sofort, daß bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen die Größe des Dialysenkoeffizienten eine *e*-Funktion der Fremdelektrolytkonzentration ist. Wir nahmen deshalb auch die Logarithmen der Dialysenkoeffizienten in die Tabelle 1 auf. Aus der Fig. 1, in welcher der Logarithmus der Dialysenkoeffizienten auf der Ordinate und die Fremdelektrolytkonzentration auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen sind, geht deutlich hervor, daß der Logarithmus der Dialysenkoeffizienten eine lineare Funktion der Fremdelektrolytkonzentration ist.

Tabelle 1

$\text{g Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 g Lsg.	$\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 g Lsg.	Mole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 1000 g Lsg.	$k_{\text{CrO}_4}$	$k_{\text{Silberkomplex}}$	$\log k_{\text{CrO}_4}$	$\log$ $k_{\text{Silberkomplex}}$
0,6	0,8 <sup>1)</sup>	0,051	0,8482	0,4420	0,9285—1	0,6454—1
1,0	3,6	0,228	0,8061	0,4130	0,9064—1	0,6159—1
1,0	7,0	0,443	0,7263	0,3700	0,8611—1	0,5682—1
1,0	13,4	0,848	0,5762	0,3020	0,7606—1	0,4800—1
1,0	21,1	1,335	0,4491	0,2300	0,6523—1	0,3617—1
1,0	29,3	1,854	0,3253	0,1742	0,5123—1	0,2410—1
1,0	31,9	2,019	0,3064	uneinheitl.	0,4863—1	—
1,0	34,5	2,183	0,2846	uneinheitl.	0,4543—1	—
1,0	37,7	2,386	0,2513	0,0920	0,4002—1	0,9638—2
1,0	40,0	2,533	0,2336	0,0847	0,3685—1	0,9279—2

Die Fig. 1 bestätigt weiterhin, daß durch eine Änderung des Gewichtes eines Ions infolge der Veränderung der Versuchsbedingungen, z. B. durch die Variation der Konzentration des komplexbildenden Fremdelektrolyten, eine Störung des einfachen gesetzmäßigen Zusammenhangs zwischen Logarithmus des Dialysenkoeffizienten und Fremdelektrolytkonzentration erfolgt. Ist die praktisch quantitative

<sup>1)</sup> In der nur 0,8 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /100 g Lösung enthaltenden Lösung wurden nur 0,6 g  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /100 g Lösung gelöst; bei der Untersuchung des  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ions wurde die Lösung 0,05 normal in bezug auf dieses eingestellt.

Bildung des neuen Ions eingetreten, so verläuft die Linie wieder gerade und parallel der ursprünglichen, also der des zuerst vorliegenden Ions weiter. Charakteristisch ist, daß die Geraden aller drei Ionen, der  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ - und  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$ -Ionen, parallel zueinander verlaufen. Infolge dieser Parallelverschiebung der Dialysenkoeffizienten des zu bestimmenden Ions und des Bezugsions bei verschiedener Fremdelektrolytkonzentration wird das Gewicht des zu bestimmenden Ions unabhängig vom Fremdelektrolytgehalt der Lösung stets richtig erhalten, sofern nur eine genügend große Menge an Fremdelektrolyt zugegen ist, damit jedes Ion elektrostatisch unabhängig von dem ihm zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ion diffundieren kann. Diese Bedingung ist bei dem

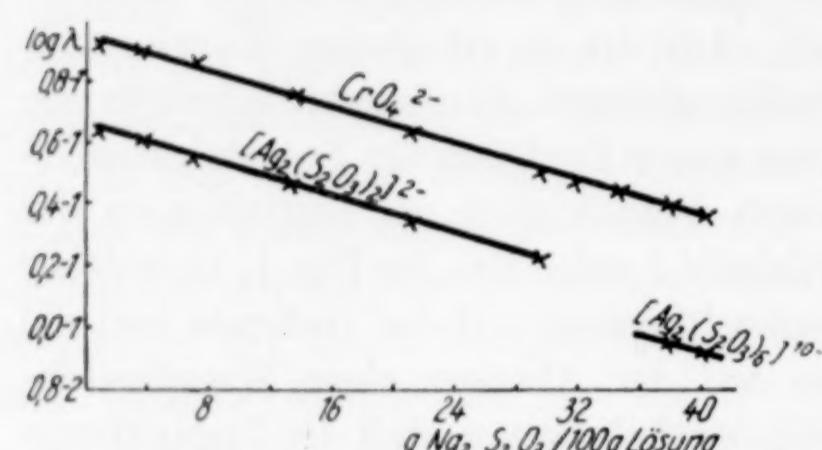


Fig. 1. Die lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Dialysenkoeffizienten von der Fremdelektrolytkonzentration

ersten Versuch unserer Versuchsreihe mit 0,8 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/100 \text{ g Lösung}$  nicht ganz erfüllt, wodurch sich erklärt, daß die Werte für  $\log \lambda_{\text{CrO}_4}$  und  $\log \lambda_{\text{Silberkomplex}}$  nicht genau auf den betreffenden Geraden liegen.

Unter Berücksichtigung aller unserer Arbeiten über die von uns als Meßmethode, insbesondere zur Bestimmung von Molekulargewichten und Ionengewichten, ausgearbeiteten Dialysenmethode<sup>1)</sup> ergeben sich nunmehr folgende den Dialysenvorgang beschreibende Gleichungen:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t \cdot F \cdot \frac{1}{S_M} \cdot \frac{1}{(f) K}}$$

bzw.

$$\lambda_T = \lambda_{T'} [1 + \alpha(T - T')] = \frac{(\log c_0 - \log c_t) \cdot S_M \cdot (f) K}{t \cdot F \cdot \log c},$$

worin  $c_0$  die Konzentration der Lösung zu Beginn des Versuches,  $c_t$  die Konzentration nach der Zeit  $t$ ,  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmus,  $F$  die spezifische Oberfläche, mit der die Dialyse durchgeführt wurde,  $S_M$  die Stärke der Membran,  $K$  die Konzentration des Fremdelektrolyten,  $T$  die Versuchstemperatur und  $\alpha$  den Temperaturkoeffizienten der Dialyse darstellen.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1927), 145, 150; 172 (1928), 426; 228 (1936), 77; Koll.-Ztschr. 70 (1935), 198.

Bei der Bestimmung von Molekular- bzw. Ionengewichten mit Hilfe der Dialysenmethode schalten wir den Einfluß der Faktoren  $F$ ,  $S_M$  und (f)  $K$  dadurch aus, daß wir die Dialysenkoeffizienten des zu bestimmenden Ions und des Bezugsions stets unter genau denselben Bedingungen bestimmen, also für beide Bestimmungen ein und dieselbe Membran verwenden, genau dieselbe spezifische Oberfläche (normalerweise gleich 1) sowie genau die gleiche Fremdelektrolytkonzentration einhalten. Dadurch sowie durch die Einhaltung derselben Temperatur für beide Bestimmungen vereinfachen sich die Gleichungen zu den von uns schon anfangs gefundenen und zu unseren Messungen stets benützten Gesetzen:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad ^1)$$

$$\lambda = \frac{(\log c_0 - \log c_t)}{t \cdot \log e} \quad ^2)$$

und

$$M_x = \left( \frac{\lambda_B}{\lambda_x} \right)^2 M_B \quad ^3),$$

worin  $M_x$  das Molekular- bzw. Ionengewicht des zu bestimmenden Stoffes und  $M_B$  das des Bezugsstoffes ist.

Über die Ursachen des in dieser Arbeit beschriebenen Fremdelektrolyteinflusses auf den Dialysenkoeffizienten soll in einer späteren Veröffentlichung näher eingegangen werden.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1927), 145.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER, l. c., S. 150.

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER, Naturwiss. **18** (1930), 354; weitere Literatur vgl. H. BRINTZINGER und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 77.

**Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1937.

## Die Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen von Natrium-uranylacetat, Natrium-zink-uranylacetat und Natrium-magnesium-uranylacetat

Von H. BRINTZINGER und F. JAHN

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Stoffe im gelösten und kristallisierten Zustand interessierte uns die Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen des zum qualitativen Natriumnachweis dienenden  $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , sowie der beiden Verbindungen  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , die sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von Natrium mit bestem Erfolg herangezogen werden.

In der Lösung von Natriumuranylacetat werden mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{Na}^+$  und  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^-$ -enthalten sein, während in den Lösungen von Natriumzinkuranylacetat und Natriummagnesiumuranylacetat folgende Formulierungen der Einzelteilchen zur Diskussion gestellt werden könnten:  $\text{Na}^+$  und  $[\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9]^-$  oder  $\text{Na}^+$  und  $\text{Zn}^{++}$  und  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^-$  bzw.  $\text{Na}^+$  und  $[\text{Mg}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9]^-$  oder  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{++}$  und  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^-$ . Ein Ion  $[(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9]^{3-}$  ist wenig wahrscheinlich.

Die Untersuchung der Frage, welche dieser Ionen in Lösung vorhanden sind, führten wir mit Hilfe der Dialysenmethode durch, durch welche die Gewichte der Uran enthaltenden Ionen ermittelt wurden. Die zu untersuchenden Lösungen waren 1,5 n an Kaliumacetat, das als Fremdelektrolyt diente, etwa 0,1 n an Natriumuranylacetat bzw. etwa gesättigt an Natriumzinkuranylacetat oder an Natriummagnesiumuranylacetat. Natriumzinkuranylacetat wurde nach den Angaben von I. M. KOLTHOFF und H. H. BARBER<sup>1)</sup>, Natriummagnesiumuranylacetat auf analoge Weise dargestellt. Als Bezugslösion benützten wir  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 0,1 n in 1,5 n-Kaliumacetatlösung. Die Außenflüssigkeit des Dialysators war 1,5 n-Kaliumacetatlösung.

<sup>1)</sup> I. M. KOLTHOFF u. H. H. BARBER, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 1625.

Die übrigen Versuchsbedingungen waren: Membran: Kuprophan (Qualität 15); spezifische Membranfläche: 1; Volumen der zu dialysierenden Lösungen: 35 cm<sup>3</sup>; Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm<sup>3</sup>; Innen- und Außenflüssigkeit gerührt; Temperatur: 18°C; Bestimmung des Dialysenkoeffizienten der Uran enthaltenden Ionen mindestens 3 mal, und zwar durch je eine  $\frac{1}{2}$ -, 1- und  $1\frac{1}{2}$ -stündige Dialyse. Die Bestimmung der Konzentration der Innenlösung an Uran enthaltenden Ionen zu Beginn der Versuche sowie nach der angegebenen Dauer der verschiedenen Dialysen erfolgte durch das ZEISS'sche Stufenphotometer, die des Bezugsions jodometrisch. Die bei Einsetzung der Konzentrationen  $c_t = c_{1/2}$ ,  $c_1$  und  $c_{1\frac{1}{2}}$  errechneten Dialysenkoeffizienten  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  wurden praktisch gleich erhalten; hieraus ergibt sich, daß die untersuchten Ionen einheitlich in der Lösung vorhanden waren. Aus den so erhaltenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_x$  für die uranhaltigen Ionen, den Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{S_2O_3}$  des Bezugsions S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> und dem Gewicht dieses Bezugsions  $M_{S_2O_3} = 112$  wurden die Gewichte der uranhaltigen Ionen nach  $M_x = \left(\frac{\lambda_{S_2O_3}}{\lambda_x}\right)^2 \cdot M_{S_2O_3}$  errechnet. Die für die Dialysenkoeffizienten und Ionengewichte erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

In 1,5 n-KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> -Lösung gelöste Substanz	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_3}$	Ionengewicht	
			Gef. <sup>1)</sup> )	Ber. für
NaUO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,1205 ± 0,0009	0,2404	446	[UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>1-</sup> 447
NaMg(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> , 9H <sub>2</sub> O	0,1760 ± 0,0014	0,3457	432	[UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>1-</sup> 447
NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> , 6H <sub>2</sub> O	0,1751 ± 0,0011	0,3429	430	[UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>1-</sup> 447

Wie erwartet, enthält also die Lösung von Natriumuranylacetat das komplexe Ion [UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>1-</sup>. Natriummagnesiumuranylacetat und Natriumzinkuranylacetat enthalten im gelösten Zustand weder die Ionen [Mg(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]<sup>1-</sup> bzw. [Zn(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]<sup>1-</sup> noch

<sup>1)</sup> Auch wenn zum Lösen von Natriummagnesiumuranylacetat bzw. Natriumzinkuranylacetat, sowie als Außenflüssigkeit für den Dialysator eine Lösung verwendet wurde, die nicht nur 1,5 n an KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, sondern auch n/10 an Mg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> war, blieben die Resultate die gleichen, wie die in der Tabelle 1 angegebenen. Die so gefundenen Ionengewichte waren 443 bzw. 440. Als Bezugsion wurde in diesem Falle CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> angewandt.

das Ion  $[(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9]^{3-}$ , sondern ebenso wie das Natriumuranylacetat das Ion  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^{1-}$ . Die kristallisierten Verbindungen Natriummagnesiumuranylacetat und Natriumzinkuranylacetat bauen sich beim Auskristallisieren aus der Lösung also aus Natrium-, Magnesium- bzw. Zink-Ion sowie aus drei  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^{1-}$ -Ionen unter Hereinnahme von 9 bzw. 6 Molekülen Kristallwasser auf. Die drei Verbindungen sind demnach folgendermaßen zu formulieren:  $\text{Na}[\text{UO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ ,  $\text{NaMg}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]_3, 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]_3, 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Jena,** Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1937.

**Die Zwischenzustände,  
die bei der Bildung des Zinkaluminates aus ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
im festen Zustande auftreten**

**[14. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand  
bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup>]**

Von WILHELM JANDER und KARL BUNDE<sup>2)</sup>

Mit 7 Figuren im Text

Aus den Untersuchungen von G. HÜTTIG und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> sowie von dem einen von uns mit W. SCHEELE und K. A. WEITENDORF<sup>4)</sup> geht hervor, daß bei einer Reaktion *A* (fest) + *B* (fest) → *AB* (fest) nicht sofort das Endprodukt gebildet wird, sondern verschiedene Zwischenstufen durchlaufen werden, die sich durch erhöhte katalytische Eigenschaften gegenüber Gasreaktionen, durch Änderung der Adsorptionsfähigkeit, durch verschiedene magnetische Suszeptibilität, durch Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit in verdünnten und konzentrierten Säuren und anderes mehr auszeichnen. Aus den gemachten Befunden wurden von G. HÜTTIG und von uns Vorstellungen entwickelt, wie eine solche Reaktion in den Einzelheiten vor sich geht. Beide Theorien stimmen in ihren Grundzügen überein, während geringe Unterschiede in den Feinheiten vorhanden sind. Um tiefer in dieses Gebiet einzudringen, ist es notwendig, völlig komplikationsfreie Reaktionen zu untersuchen, bei denen neben der Bildung der Verbindung keinerlei Nebenreaktionen auftreten oder bei denen aus den Komponenten nicht mehrere Molekülarten entstehen. So besteht z. B. die Gefahr, daß in Systemen mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich auf der Oberfläche der Reaktionspartner ein Chromat bildet, das eventuell in nur so geringer Konzentration auftritt, daß es analytisch nicht mehr faßbar ist, aber die Aktivität maßgeblich

<sup>1)</sup> 13. Mitteilung: W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 225.

<sup>2)</sup> Dissertation der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M.

<sup>3)</sup> Vgl. Zusammenfassung G. HÜTTIG, Angew. Chem. 49 (1936), 882.

<sup>4)</sup> W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 55 und W. JANDER u. K. A. WEITENDORF, Z. Elektrochem. 41 (1935), 435.

beeinflußt. Das gleiche gilt von den Mischungen, die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, wo in der gleichen Weise in Spuren  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entstehen könnte, oder  $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  vermag sowohl zu  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  als auch zu  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu reagieren. Aus diesen Gründen sind wir zu dem System  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  übergegangen, das in oxydierender Atmosphäre keinerlei Nebenreaktionen zeigt, und in dem nur der Spinell  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  gebildet werden kann, und haben es einer genauen Untersuchung unterzogen.

Des weiteren hat es sich als notwendig erwiesen, die Änderung des katalytischen Effektes sauber und exakt zu bestimmen, und zwar indem man einmal die Reaktionsordnung der Gasreaktion ermittelt und prüft, ob diese sich nicht vielleicht an den verschiedenen hoch erhitzten Präparaten ändert. Das steht durchaus im Bereich des Möglichen. Ebenso mußte dabei der Temperaturkoeffizient der Gasreaktion und damit auf Grund der ARRHENIUS'schen Gleichung  $K = C \cdot e^{-Q/R\cdot T}$  die Größen  $Q$ , die „scheinbare Aktivierungswärme“, und  $C$ , in der die Zahl der aktiven Stellen enthalten ist, erfaßt werden, um aus ihren Änderungen Schlüsse auf die aktiven Zwischenstufen ziehen zu können.

Der Gang der Arbeit gestaltete sich wie bei den früheren Untersuchungen in der Weise, daß ein Gemisch von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Molverhältnis 1 : 1 hergestellt wurde. Teile davon erhitzten wir auf verschiedene Temperaturen. Nach dem Erkalten untersuchten wir an jedem einzelnen Präparat die katalytische Verbrennung eines Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches, die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Beizengelb 3R aus benzolischer Lösung, die Löslichkeit von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, 0,1 n-HCl und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Außerdem wurden noch von den Präparaten Röntgenaufnahmen gemacht.

#### Die Herstellung des Ausgangsmaterials und der Präparate

Als Ausgangsmaterial wurde einmal ein „aktives“ Zinkoxyd verwendet, das nach der Vorschrift von E. ROSENKRANZ aus Zinkoxalat<sup>1)</sup> durch vierstündiges Erhitzen an der Luft bei 400° hergestellt wurde, und zweitens  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wasserfrei, standardisiert nach BROCKMANN (p. a.) von MERCK. Da jedoch 100 mg von letzterem an konzentrierte Schwefelsäure nach Abrauchen bis zu 450 γ abgaben und außerdem röntgenographisch nebeneinander die Interferenzlinien der α- und β-Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erkennen waren,

<sup>1)</sup> E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem. (B) 14 (1931), 409.

wurde es 4 Stunden im elektrischen Ofen auf 1200° erhitzt. Nach dieser Behandlung war die Löslichkeit auf 300 γ in 100 mg gesunken, und es konnten bei der Röntgenaufnahme nunmehr nur noch die Linien der α-Modifikation beobachtet werden.

Die beiden Oxyde wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1ZnO : 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischt, in der Achatreibschale 2 Stunden lang innig verrieben und sodann Anteile des Gemisches je 6 Stunden lang im elektrischen Röhrenofen auf verschiedene Temperaturen (400—1200°) erhitzt.

#### Die Röntgenuntersuchungen<sup>1)</sup>

Von sämtlichen Präparaten wurden die Debyediagramme mit einer Seemannröntgenröhre in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera mit  $r = 28,6$  mm aufgenommen. Dabei arbeiteten wir mit Cu<sub>Kα<sub>1</sub></sub>-Strahlung (die β-Strahlung war mit Nickelfolie ausgeblendet) bei 40 kV, 27 mAmp. und sechsstündiger Belichtungsdauer. In Fig. 1 sind die Diagramme wiedergegeben, wobei die nebenstehende Zahl die Erhitzungstemperatur der Präparate bedeutet. Auf der X-Achse sind die θ-Werte, auf der Y-Achse die subjektiv geschätzte Intensität in sechs Größen (stärkste Linien = 6) aufgetragen. Die ZnO zugehörigen Linien sind mit /, die dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugehörigen Linien mit \ bezeichnet, während die Interferenzlinien des Spinells mit einem Kreuz (+) versehen sind. Die mit steigender Temperatur schwächer werdenden Linien der Komponenten haben einen Kreis (o) erhalten.

Während die bis auf 600° erhitzten Produkte nur die Interferenzlinien der Komponenten zeigen, treten beim Präparat 700° erstmalig bei  $\theta = 15,1$  und  $\theta = 17,4$  Linien auf, die durch ihre Breite auffallen und nicht mehr allein den Komponenten zugesprochen werden können, sondern mit den aus dem Gitter des Spinells theoretisch errechneten stärksten Linien identisch sind. Von dieser Temperatur an nimmt die Konzentration des Spinells im Pulver stetig zu. Am Hervortreten neuer Spinelllinien, an der Verstärkung bereits vorhandener schwächer (vgl. z. B. bei  $\theta = 45$ ) und aus den schwächer werdenden Linien der Komponenten (vgl. z. B. bei  $\theta = 32,8$ ) ist dies zu ersehen. Bei 900° besteht das Präparat fast ausschließlich aus Spinell. Bei 980° sind die Linien der Komponenten vollkommen verschwunden.

<sup>1)</sup> Bei den Röntgenuntersuchungen erfreuten wir uns der tatkräftigen Unterstützung durch Fr. Dr. E. HOFFMANN.

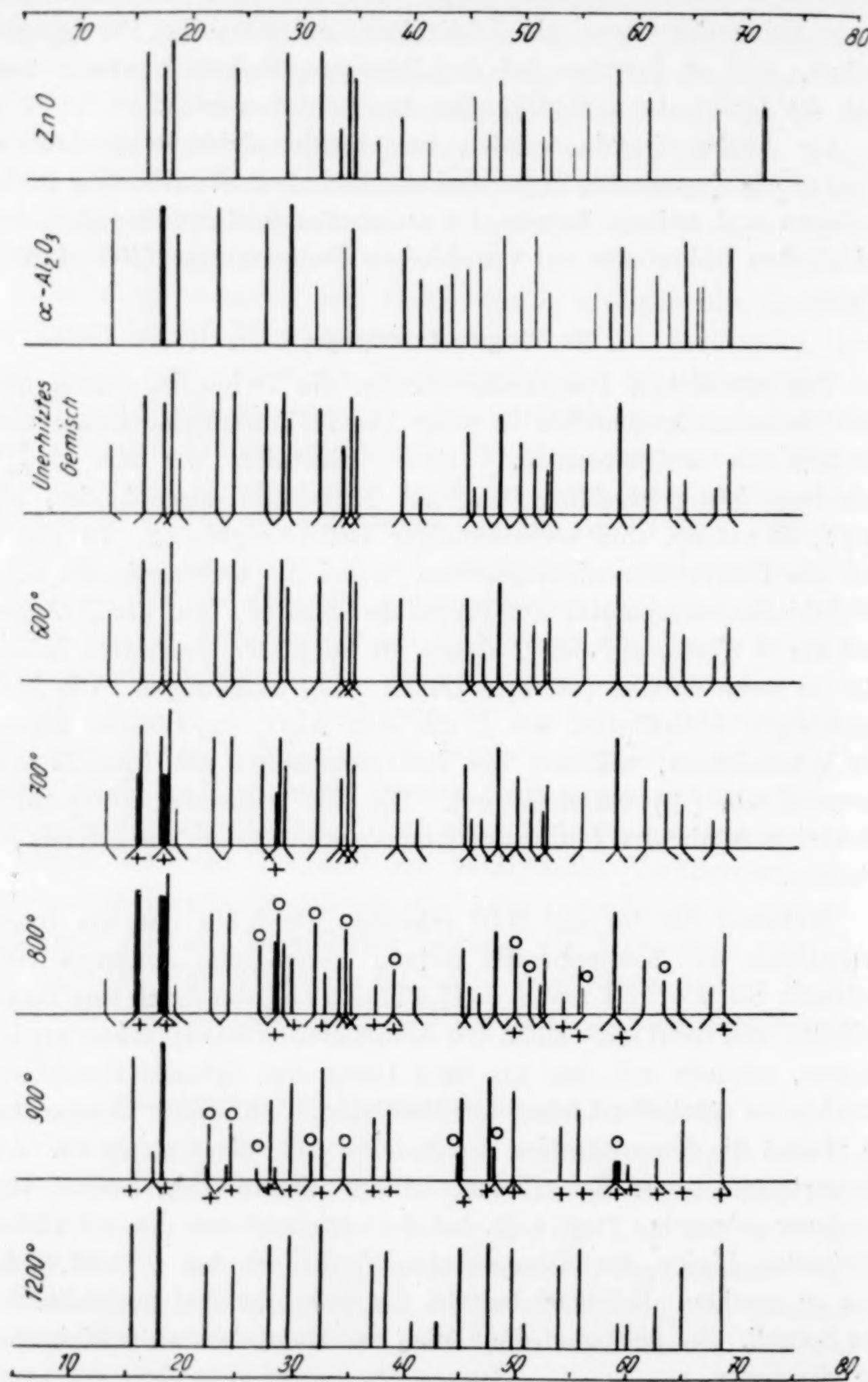


Fig. 1. Röntgendiagramme der Komponenten und der unerhitzten und erhitzen Gemische

Die Spinelllinien treten von Anfang an, soweit das bei der Genauigkeit der Meßmethoden feststellbar ist, an den Stellen auf, an denen sie auch im reinen Spinell liegen. Es scheinen also demnach gleich Kriställchen von  $ZnAl_2O_4$  zu entstehen, die nicht allzuviel der einen oder anderen Komponente gelöst enthalten. Genaueres kann darüber nicht ausgesagt werden, weil nicht bekannt ist, ob der Zinkspinell  $Al_2O_3$  oder  $ZnO$  zu lösen vermag, und wie stark dabei die Röntgenlinien verschoben werden.

#### Die katalytischen Versuche

Zur Messung gelangte die Verbrennung eines  $CO + O_2$ -Gemisches im Molverhältnis 2 : 1, um so Aufschluß zu erhalten über Veränderungen, die die Präparate beim Erhitzen erlitten haben. Die dazu

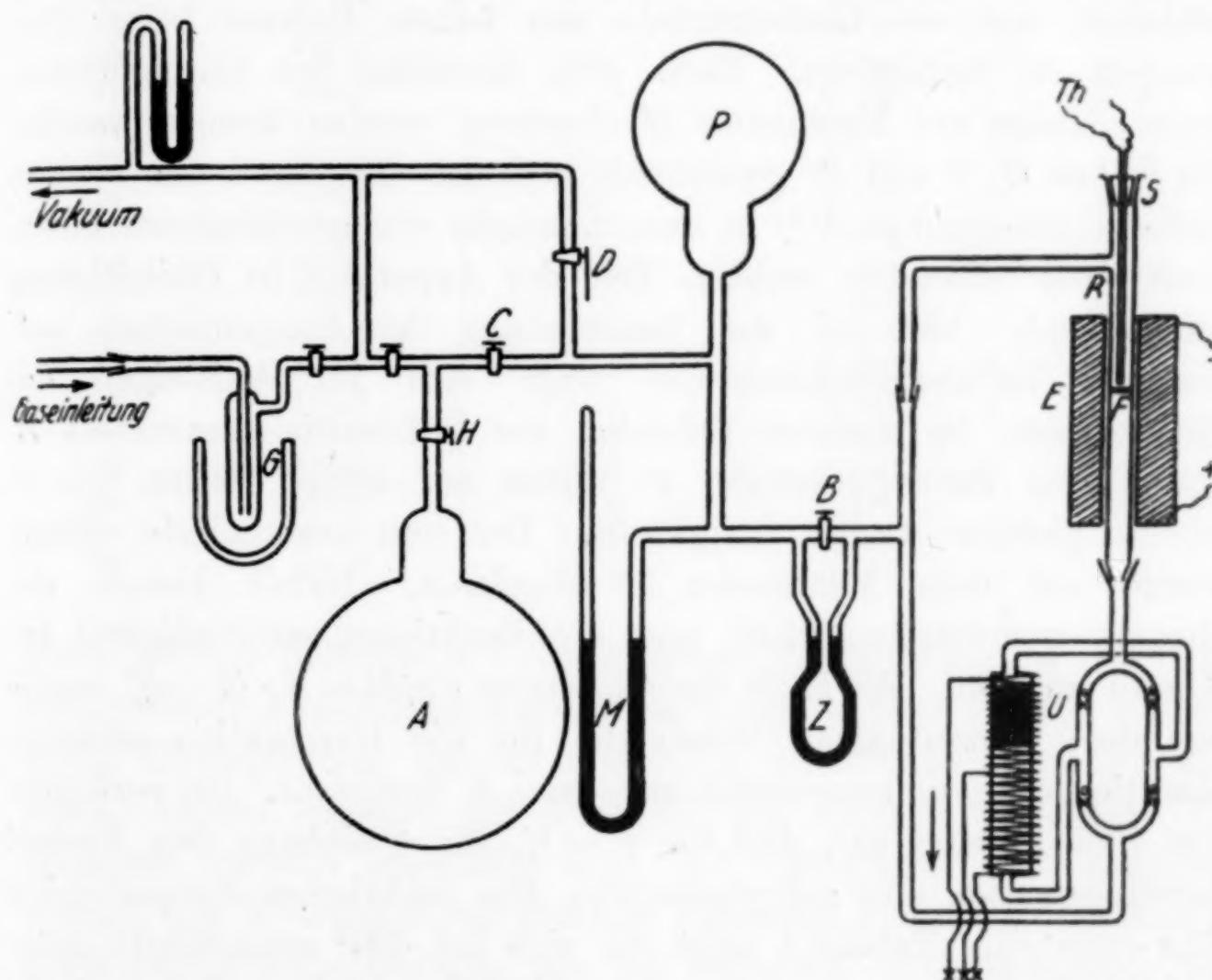


Fig. 2. Apparatur zur katalytischen Verbrennung eines  $Co-O_2$ -Gemisches

verwendete Apparatur ist in Fig. 2 abgebildet und möge im folgenden mit wenigen Worten geschildert werden.

Aus dem Gasvorratsraum A, in dem sich ein nach den üblichen Methoden gereinigtes und durch flüssige Luft (in der Falle G) getrocknetes Gemisch von 1 Volumen Sauerstoff (aus der Stahlflasche entnommen) und 2 Volumen Kohlenoxyd (aus konzentrierter Schwefel-

säure und Ameisensäure bereitet) befand, wurde eine bestimmte Menge durch die Hähne *H*, *C* und *B* in den vorher hochevakuierten und auf die gewünschte Temperatur erhitzten Verbrennungsraum geleitet. Dieser bestand aus einer senkrecht stehenden Supremax-glasröhre *R* mit eingeschmolzener Glasfritte *F*, auf der der Katalysator lag. Umgeben war der Verbrennungsraum von dem elektrischen Röhrenofen *E*, in dessen oberen Drittel sich die Fritte befand. Durch den wassergekühlten Schliff *S* war das Thermoelement *Th* eingeführt. *P* diente lediglich als Puffervolumen. Der Querschnitt der Verbrennungsrohre betrug an der Fritte  $1,5 \text{ cm}^2$ , die Höhe der katalysierenden Schicht ungefähr 1 cm. Die Einwaage betrug stets 1 g. Der Katalysator war mit einer 3 cm hohen Schicht reinsten hochgeglühten groben Quarzsandes (MERCK, p. a.) überschichtet, um ein Umherwirbeln des feinen Pulvers beim Umpumpen zu verhindern. Nach dem Einfüllen des Gasgemisches, dessen Menge am Manometer *M* abgelesen werden konnte, wurden die Hähne *H*, *C* und *B* geschlossen und das Gas durch die magnetische Umlaufpumpe *U*<sup>1)</sup> in dem nunmehr ein geschlossenes Kreislaufsystem bildenden rechten Teil der Apparatur in Pfeilrichtung umgepumpt. Die bei der Verbrennung des Gasgemisches auftretende Volumenverminderung zeigt sich im Aufsteigen des Quecksilbers im rechten Schenkel des Differentialmanometers *Z*. Durch den Feinregulierhahn *D* wurde auf beiden Seiten von *B* wieder gleicher Druck hergestellt. Der nun verminderte Druck wurde auf dem Manometer *M* abgelesen. Damit konnte der Umsatz quantitativ erfaßt und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichung  $dx/dt = K \cdot (a-x)^n$  wurde aus dem prozentualen Umsatz die für die Gasreaktion passende Reaktionsordnung ausgewählt und dann *K* bestimmt. Im vorliegenden Falle fanden wir, daß für  $n = \frac{1}{2}$  die Gleichung den Verlauf der Gasreaktion sehr gut wiedergibt. Ein praktisches Beispiel möge dies erläutern. Tabelle 1 zeigt für eine bei  $400^\circ$  ausgeführte katalytische Verbrennung an einem bei  $980^\circ$  hergestellten Präparat die einzelnen Werte. Spalte 1 gibt die Zeit in Minuten, Spalte 2 die Manometerablesungen, Spalte 3 den Umsatz in Prozenten, Spalte 4 die *K*-Werte und Spalte 5 den aus  $K = 0,183$  berechneten Umsatz. Man erkennt deutlich die gute Übereinstimmung der gefundenen und errechneten Werte. Es muß noch erwähnt werden, daß am Anfang der Reaktion durch das Anheizen des Gasgemisches und

<sup>1)</sup> Von der Firma Leyboldt, Köln, geliefert.

Tabelle 1

1	2	3	4	5
<i>t</i>	Manometer- ablesung	% Umsatz <i>X</i>	$\frac{dx/dt}{(a-x)^{1/2}}$	<i>X</i> berechnet
0	154,7	0	—	—
3	153,6	—	—	—
5	151,7	7,9	0,182	6,0
7	149,7	11,1	0,143	10,8
9	148,3	14,2	0,210	14,3
11	146,3	17,8	0,160	17,8
13	144,8	20,7	0,174	20,8
15	143,2	24,1	0,201	24,2
17	141,4	27,1	0,158	27,5
19	140,0	30,2	0,198	30,1
21	138,3	33,3	0,190	33,5
23	136,7	36,5	0,195	36,5
25	135,1	39,5	0,193	39,0
27	133,7	42,5	0,196	42,0
29	132,0	45,1	0,149	45,0
31	130,9	47,5	0,194	47,8
33	129,3	50,8	0,212	50,8
35	127,9	53,4	0,140	52,7
38	126,4	56,5	0,177	56,0
41	124,6	60,2	0,195	59,5
44	122,7	63,8	0,204	63,0
47	120,8	67,1	0,164	66,2
50	119,4	69,9	0,171	69,4
53	117,9	72,8	0,180	72,3
56	116,4	75,7	0,203	75,1
59	114,9	78,5	0,168	77,8
62	113,5	81,2	0,208	81,3
65	112,1	83,9	0,171	82,8
68	110,8	87,3	0,183	86,1
73	108,6	91,1	0,181	89,6

durch geringe Sorption am Katalysator eine Eliminierung der dabei auftretenden Abweichung durchgeführt werden mußte. Dies geschah durch Extrapolation der ab 5 Minuten ermittelten Verbrennungswerte. Genau dasselbe gilt auch für alle anderen Gemische. Die Reaktion verläuft allgemein nach  $1/2$ er Ordnung<sup>1)</sup>. Zur Kontrolle wurden alle Messungen am gleichen Präparat mehrmals ausgeführt, sowie einige Katalysatoren neu bei derselben Glühtemperatur hergestellt und untersucht. Es zeigte sich stets eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Es ist daher nicht nötig sämtliche Messungen wiederzugeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, und zwar befindet sich in Spalte 1 die Temperatur, auf die die Gemische vorher erhitzt waren, in Spalte 2 die Temperatur, bei der die

<sup>1)</sup> Auf die physikalische Deutung der Reaktionsordnung wollen wir nicht eingehen, da hierzu die Messungen nicht ausreichen.

Tabelle 2

1	2	3	4	5	6
Glühtemperatur in °C	Katalysentemperatur	K	K für 450°	Q	log C
0	425	0,139			
	450	0,229			
	475	0,312	0,229	20,3	5,502
	500	0,541			
400	katalysiert genau wie ungeglühtes Gemisch				
500	400	0,108			
	420	0,208			
	450	0,456	0,456	28,0	8,128
	475	0,871			
600	katalysiert genau wie das 500°-Präparat				
700	370	0,147			
	400	0,374			
	430	0,883	1,650	29,0	8,995
	450	1,650			
750	400	0,209			
	420	0,441			
	450	0,833	0,833	29,0	8,735
	475	1,750			
800	370	0,278			
	395	0,548			
	405	0,861	3,090	29,1	9,316
	420	1,430			
850	375	0,154			
	400	0,356			
	425	0,785	1,483	29,0	8,969
	450	1,483			
900	395	0,152			
	420	0,286			
	450	0,647	0,647	28,2	8,359
	490	1,750			
980	400	0,183			
	425	0,320			
	460	0,630	0,522	20,6	7,577
	495	1,250			
1150	katalysiert nicht				

Verbrennungsgeschwindigkeit gemessen wurde, in Spalte 3 die einzelnen  $K$ -Werte. In Spalte 4 wurde zum Vergleich  $K$  bei 450° gesondert aufgeschrieben. Trägt man den  $\log K$  in Abhängigkeit von  $1/T$  auf (vgl. Fig. 3), so erhält man gerade Linien, aus denen man die „scheinbare Aktivierungsenergie“  $Q$  und  $\log C$  der Gleichung  $K = C \cdot e^{-Q/RT}$  berechnen kann. Sie befinden sich in den Spalten 5 und 6 der Tabelle. Zum Vergleich führten wir auch die katalytischen Untersuchungen an den Ausgangsstoffen  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  aus. Bei

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte bis 500° keine katalytische Fähigkeit beobachtet werden. ZnO katalysierte nur sehr gering. Es waren nur ab 495°,

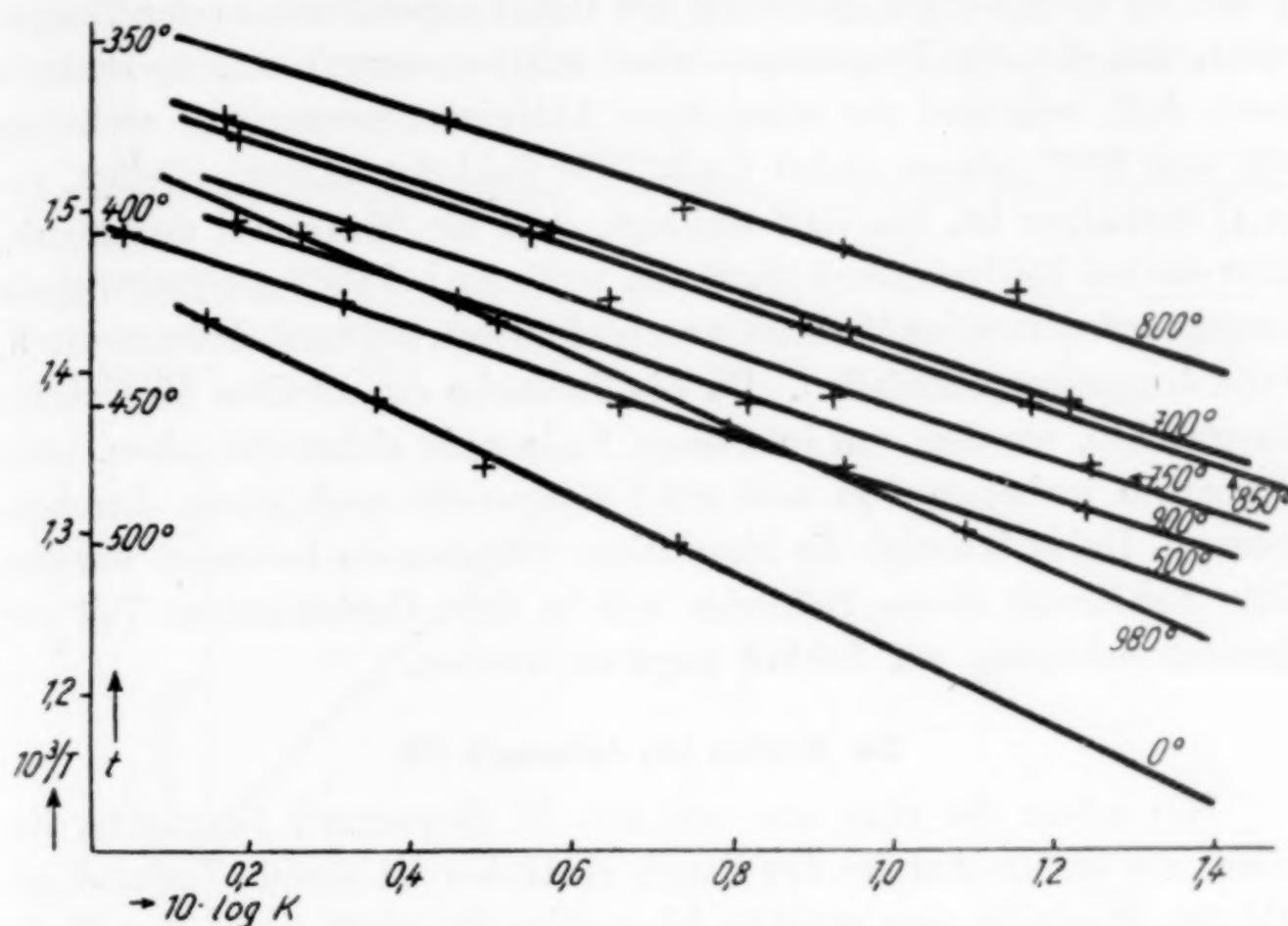


Fig. 3. Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von der Temperatur

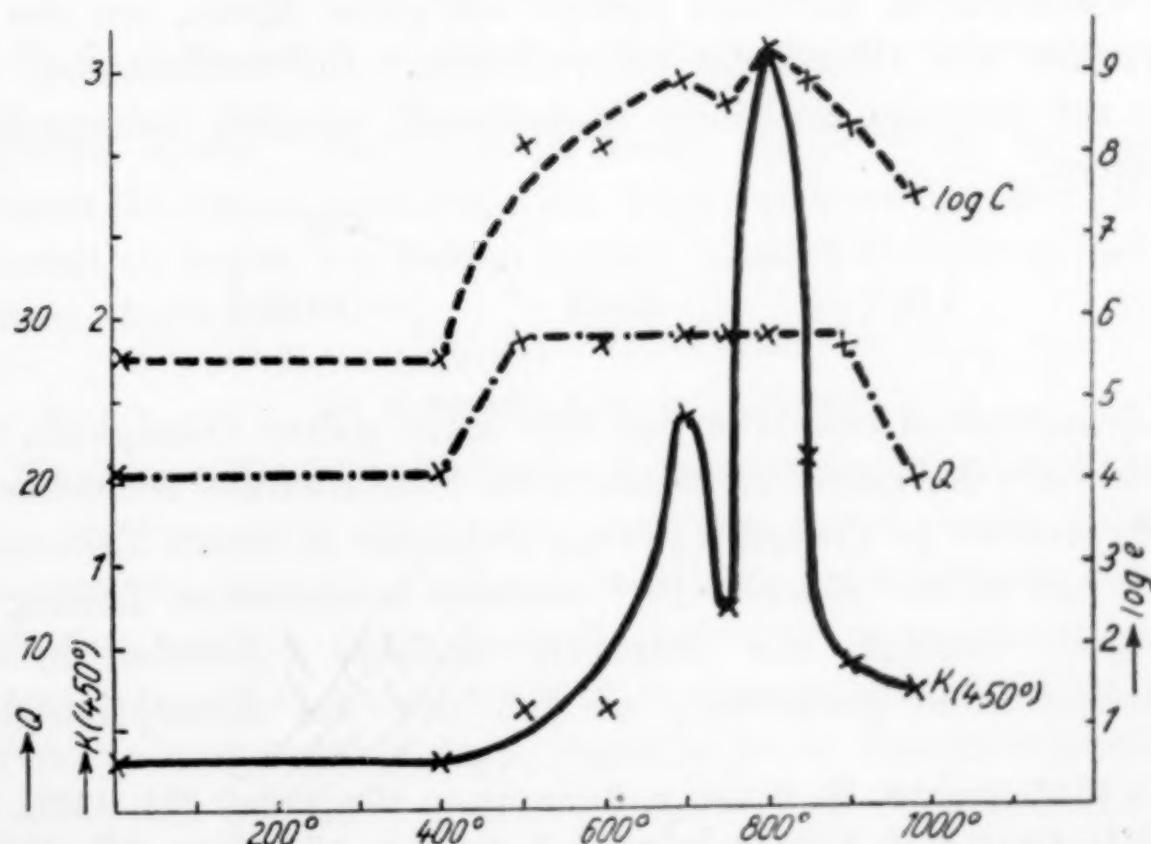


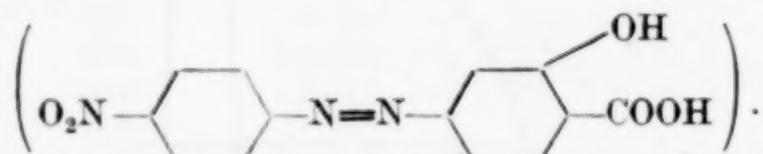
Fig. 4. Abhängigkeit der Gasreaktion von der Vorbehandlung der Kontakte

also schon nahe der Explosionstemperatur des CO + O<sub>2</sub>-Gemisches, Messungen möglich. Q konnte daher für ZnO nur Größenordnungs-

mäßig bestimmt werden. Sein Wert liegt etwa bei 50000 cal. Trägt man in einem Diagramm, wie es in Fig. 4 geschehen ist,  $K$  (bei 450°),  $Q$  und  $\log C$  in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (also der Temperatur, auf die die Präparate vorher erhitzt waren) auf, so erkennt man, daß, während die scheinbare Aktivierungsenergie  $Q$  zwischen 500 und 900° nahezu gleich bleibt, die Zahl der aktiven Stellen, die in  $C$  enthalten ist, bis 700° ansteigt, dort ein Maximum durchläuft, über ein bei 750° gelegenes Minimum zu einem bei 800° gelegenen stark ausgeprägten zweiten Maximum emporklettert, um zunächst erst rasch, dann langsamer abzufallen. Da die Tatsache des zweiten Maximums überraschte, wurden, um in diesem Falle ganz sicher zu gehen, neue Präparate zwischen 700 und 800° hergestellt und genau durchgemessen. Dabei konnten die Ergebnisse vollkommen bestätigt werden. Eine Erklärung dieses Befundes soll in dem theoretischen Teil der Zusammenfassung am Schluß gegeben werden.

#### Die Sorption von Beizengelb 3R

Wie schon der eine von uns mit W. SCHEELE<sup>1)</sup> feststellte, besitzen die ersten Anteile der durch Reaktion im festen Zustand gebildeten Produkte eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit gegenüber Farbstofflösungen. Da die Sorption eines Farbstoffes abhängig ist von der Oberfläche, so hat man hiermit ein gutes Agens, um die Veränderungen der Oberfläche zu verfolgen. Im vorliegenden Falle wurde zur Sorption ein saurer Azofarbstoff, nämlich Beizengelb 3R verwendet.



Als Lösungsmittel benutzten wir eine nicht polare Flüssigkeit, nämlich Benzol<sup>2)</sup> (thiophenfrei, reinst, über Natriumdraht getrocknet).

Es wurden je Präparat 100 mg Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit 25 cm<sup>3</sup> einer 1 · 10<sup>-3</sup> molaren benzolischen Lösung von Beizengelb versetzt, alle Präparate zugleich 2 Stunden in einer Schüttelmaschine geschüttelt, so daß sich das Adsorptionsgleich-

<sup>1)</sup> W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 55.

<sup>2)</sup> G. GRAU u. R. KÖPPEN haben in Z. anorg. u. allg. Chem. 228 (1936), 49 darauf hingewiesen, daß bei der Farbstoffadsorption aus wäßriger Lösung infolge der Ionen des Wassers unübersichtliche Verwicklungen eintreten, die klare Schlüsse auf die Oberfläche nicht zulassen. Ähnliches dürfte auch von anderen polaren Lösungsmitteln zu erwarten sein.

gewicht einstellen konnte, dann zentrifugiert, in Kolorimetergläschchen überführt und quantitativ auskolorimetriert.

Die folgende Tabelle 3 und die Kurve in Fig. 5 geben die Größe der Sorption in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur der

Tabelle 3

Temperatur . .	0°	400°	500°	600°	700°	750°
% adsorbiert . .	22	59	64	68	71	65
Temperatur . .	800°	850°	900°	980°	1150°	—
% adsorbiert . .	64	54	61	58	51	—

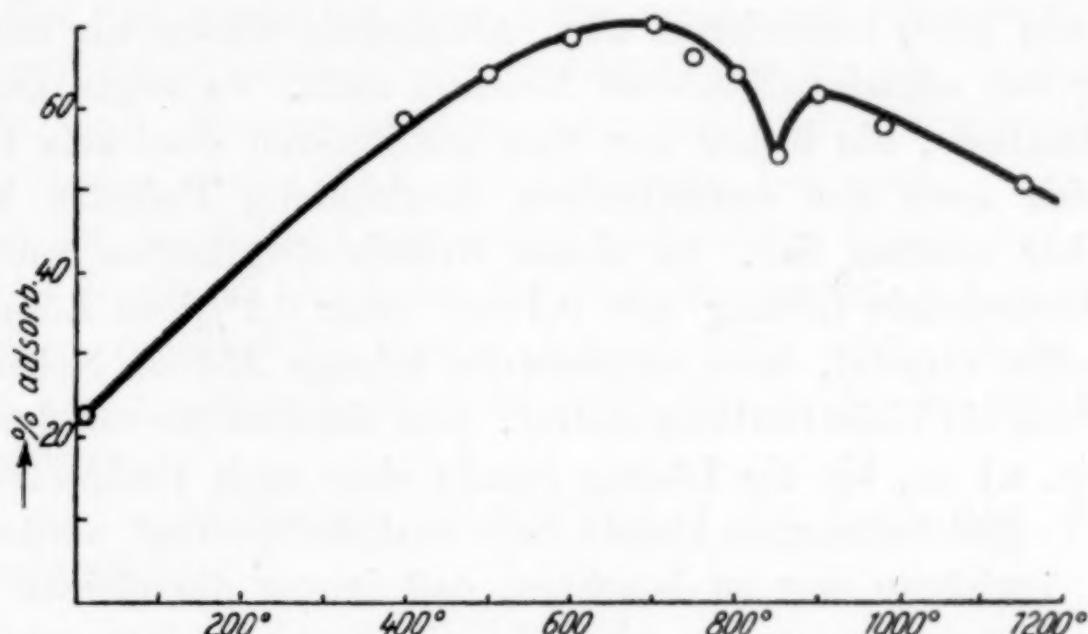


Fig. 5. Abhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von der Glühtemperatur

Präparate wieder. Die Sorption steigt bis 700° an, wo ein ausgeprägtes Maximum vorhanden ist, läuft durch ein bei 850° gelegenes Minimum zu einem bei 900° gelegenen zweiten Maximum, um dann langsam abzufallen.

#### Die Untersuchungen der Löslichkeit

Wenn eine Reaktion im festen Zustand über Zwischenstufen verläuft, die besonders aktiv sind, und aus denen durch Alterungserscheinungen sich das Endprodukt bildet, dann müssen sich diese durch eine erhöhte Angreifbarkeit gegenüber chemischen Agenzien kundtun. Das ZnO löst sich leicht in Ammoniumchloridlösung, das verwendete hochgeglühte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dagegen ist in Ammonchloridlösung, in verdünnter Salzsäure und in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich. Das gleiche gilt von dem fertigen, gut kristallisierten Spinell. Man kann daher folgendes erwarten: In NH<sub>4</sub>Cl-Lösung löst sich der unreagierte Anteil ZnO, ebenso die leichtest löslichen Teile der gebildeten Zwischenstufen. Das Auftreten von Al im Ammonchlorid-

auszug beweist das Vorhandensein solcher Gebilde. In verdünnter HCl werden die schwerer löslichen Zwischenstufen und in konzentrierter  $H_2SO_4$  die schwerlöslichen, schon verhältnismäßig gut kristallisierten Produkte zu finden sein.

Es wurde daher die Löslichkeitsänderung beider Komponenten verfolgt. Da es sich naturgemäß nur um geringe Mengen der lösbarer Substanz handeln konnte, mußte nach entsprechend empfindlichen quantitativen Analysenmethoden gesucht werden. Zink wurde nach H. FISCHER<sup>1)</sup> mit einer eingestellten Lösung von Diphenylthiokarbazon in Tetrachlorkohlenstoff extraktiv titriert, wie schon von uns<sup>2)</sup> beschrieben war. Aluminium wiesen wir mit einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium nach. Es zeigte sich, daß diese Methode, die bisher nur zum qualitativen Nachweis benutzt war, sich auch zur quantitativen Bestimmung kleinsten Mengen brauchbar machen ließ. In einem Kolorimetergläschen wurde die zu untersuchende Lösung mit  $0,1\text{ cm}^3$  einer  $0,1\%$ igen Lösung des Farbstoffes versetzt, dann tropfenweise solange Al-freie Natronlauge zugegeben, bis Violettfärbung eintrat. Nun säuereten wir mit 2 n-Essigsäure (p. a.) an, bis die Lösung gerade eben nach Essigsäure roch. Gegen Vergleichslösungen konnte dann auskolorimetriert werden. Bei diesem Verfahren war zu beachten, daß immer die gleiche Menge Farbstofflösung verwendet wird, da die Farbintensität sehr stark davon abhängt. Alkalosalze rufen ebenfalls eine Farbvertiefung hervor. Deshalb müssen die Vergleichslösung und die zu untersuchende Lösung annähernd gleiche Mengen Alkalosalz enthalten. Falls in  $10\text{ cm}^3$  mehr als  $30\gamma$  Al gelöst sind, muß beim Nachweis, vor dem Versetzen mit Essigsäure, eine geringe Menge (4—5 Tropfen) einer  $0,01\%$ igen alkalischen Caseinlösung hinzugesetzt werden, da hierdurch ein Ausflocken oder die meistens auftretenden Trübungerscheinungen verhindert werden. Die Lösung darf auch niemals sofort nach dem Herstellen auskolorimetriert werden, da sich der richtige Farbton erst nach einiger Zeit einstellt. Im Gebiet zwischen  $0\gamma$  und  $30\gamma$  konnte die größte Genauigkeit erzielt werden. Bis  $10\gamma$  betrug der Fehler  $0,5\gamma$ , darüber etwa  $5\%$ . Die unterste einwandfreie Erfassungsgrenze in einem  $10\text{ cm}^3$  fassenden Kolorimetergläschen war  $0,5\gamma$ . Zink störte bis  $50\text{ mg}$  die Reaktion nicht. Ob noch größere Mengen Zink anwesend sein dürfen, haben wir nicht geprüft.

<sup>1)</sup> H. FISCHER, Angew. Chem. 47 (1934), 684.

<sup>2)</sup> W. JANDER u. K. WEITENDORF, Z. Elektrochem. 41 (1935), 439.

Die Untersuchung der Präparate ging in der Weise vor sich, daß 100 mg je Präparat solange mit einer konzentrierten Ammoniumchloridlösung extrahiert wurden, bis der durch ein Membranfilter filtrierte Durchlauf mit Dithizon keine Zinkreaktion mehr gab. Das Filtrat wurde eingedampft, die Ammonsalze abgeraucht und im Rückstand Al nachgewiesen und bestimmt. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand führten wir quantitativ in ein Bechergläschen über, erwärmen mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl (p. a.) gleiche Zeit (10 Minuten) auf dem Wasserbad, filtrierten durch ein Membranfilter und wiesen im Filtrat nebeneinander Zink und Aluminium nach. Der nun wieder auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde mit 10 cm<sup>3</sup> reiner konzentrierter Schwefelsäure bis zur Trockene abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und ebenfalls filtriert. Im Filtrat wurden wieder Zink und Aluminium bestimmt.

Das für sämtliche Operationen verwendete Wasser war vorher besonders destilliert. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß in dem gewöhnlichen destillierten Wasser immer mehr oder minder große Mengen von Schwermetallen vorhanden waren, die die Zinkbestimmung störten.

In der nachfolgenden Tabelle und in Fig. 6 ist das Ergebnis zusammengefaßt.

Tabelle 4

Glühtemperatur in ° C	NH <sub>4</sub> Cl-Ausz.		Auszug mit 0,1 n-HCl		Auszug mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Al in %	Zn in %	Al in %	Zn in %	Al in %	
0	0	0	0	0	0,3	
400	0,004	0	0,035	0	0,3	
500	0,004	0	0,040	0	0,3	
600	0,006	0	0,039	0	0,31	
700	0,008	0	0,039	0	0,3	
750	0,010	0	0,030	0,030	0,32	
800	0,002	0	0,040	0,044	0,35	
850	0,004	0	0,080	0,046	0,40	
900	0,002	0	0,050	0,056	0,38	
980	0,002	0	0,035	0,025	0,3	
1150	0	0	0,020	0,020	0,3	

Auch hier erhalten wir deutlich ausgeprägte Maxima, die zeigen, daß zuerst aktive Zwischenstufen entstehen, die dann altern und dadurch unlöslicher werden. Aus der Tatsache, daß im Auszug mit 0,1 n-Salzsäure kein Zink gefunden wurde, ergeben sich zwei Erklärungsmöglichkeiten. Einmal kann das leichtestlösliche Zwischenprodukt durch die NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gelöst werden und aus dem schwerer angreifbaren Produkt das Zink herausgenommen werden.

Das zurückbleibende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird dann in der Salzsäure gefunden. Die zweite Möglichkeit ist, daß die Zwischenprodukte gelöst werden, aber durch Hydrolyse aus der Ammonchloridlösung ein Teil des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wieder ausfällt und dann im HCl-Auszug auftritt. Für die erste Möglichkeit spricht der regelmäßige Verlauf der Kurven, da bei Annahme der zweiten Möglichkeit die Al-Werte vollkommen

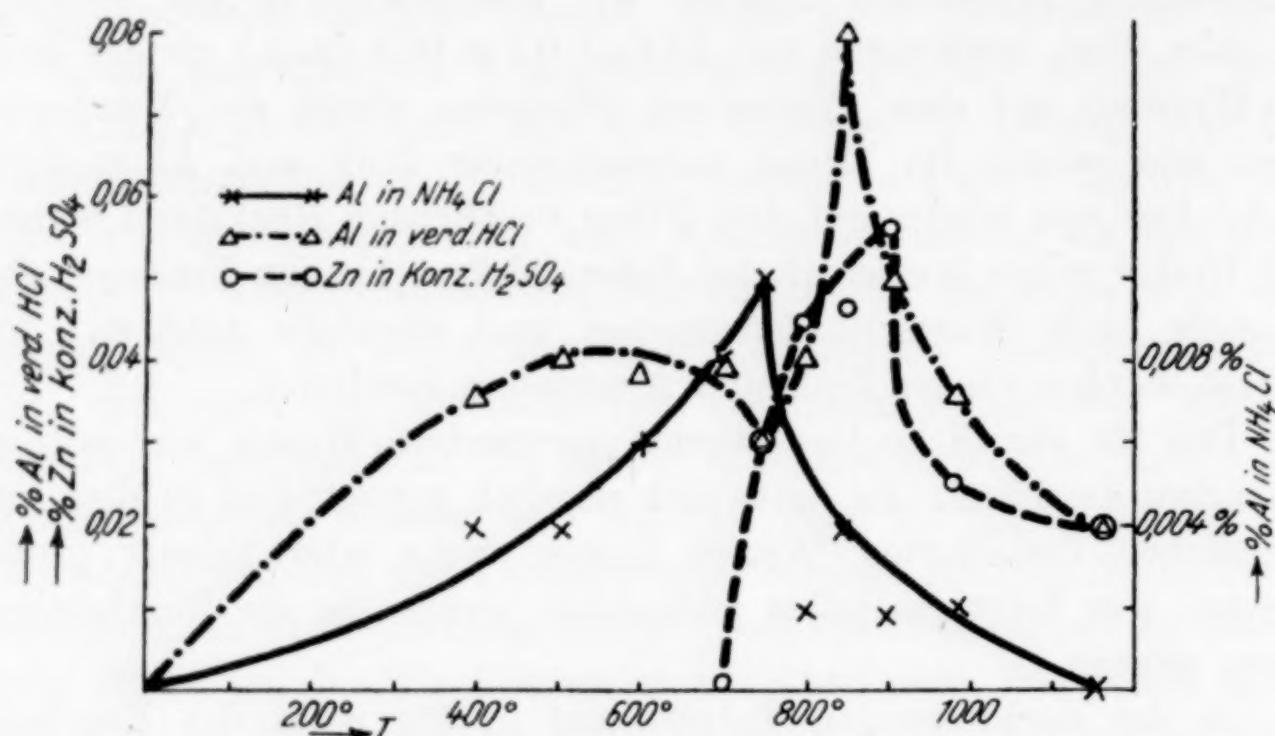


Fig. 6. Abhängigkeit der gelösten Mengen von der Glühtemperatur

regellos schwanken müßten. In konzentrierter Schwefelsäure wird schon verhältnismäßig viel unreagiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst, wie am unerhitzten Gemisch zu erkennen ist. Der Anstieg der Löslichkeit von Al geht nahezu gleichsinnig dem von Zn. Genaueres kann aber nicht ausgesagt werden, da man einmal den Effektivwert durch Subtraktion zweier großer Zahlen erhält und außerdem sich der aus dem unreagierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stammende Teil durch Wegreaktion in unkontrollierbarer Weise verändert.

### Ergebnisse

Um die Ergebnisse klarer hervorheben zu können ist es notwendig, die wesentlichsten Tatsachen kurz zusammenzufassen. Dazu sind nochmals alle wichtigen Kurven vereint zu einem Blatt vorausgeschickt (Fig. 7a und b). Die Kurven sind in diesem Falle einem Vorschlag G. HÜTTIG's entsprechend so gezeichnet, daß alle Ordinatenlängen einander gleichwertig gesetzt wurden, indem das höchste Maximum bei jeder Kurve die gleiche Höhe erhielt.

Aus diesen Kurven ersieht man, daß die Anzahl der aktiven Zentren, gemessen an den C-Werten in der gleichen Weise wie die

Sorptionsfähigkeit bis  $700^\circ$ , dem ersten Maximum, ansteigen. Dann fallen beide Kurven ab. Die Kurve der  $C$ -Werte durchläuft bei  $750^\circ$  ein Minimum, dagegen liegt das Minimum der Sorptionsfähigkeit bei  $850^\circ$ . Nach Durchlaufen eines zweiten Maximums fallen

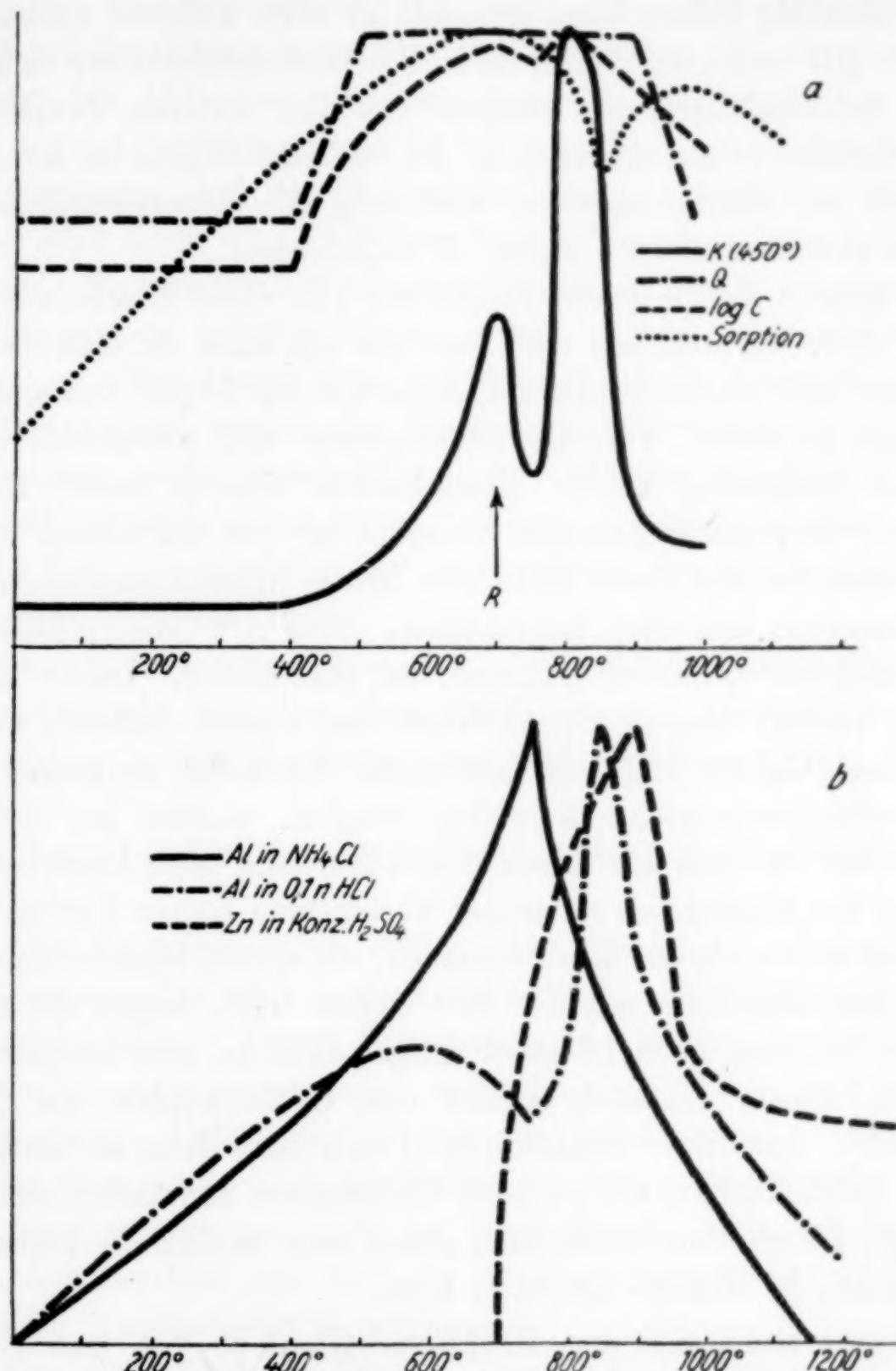


Fig. 7. Abhängigkeit der Eigenschaften von der Glühtemperatur

dann beide Kurven ab. Außerdem ist zu beobachten, daß die scheinbare Aktivierungswärme  $Q$  bis  $400^\circ$  verhältnismäßig klein ist, dann bei  $500^\circ$  aufsteigt, bis  $900^\circ$  nahezu gleich bleibt (29,0 kcal), um dann wieder abzusinken. In sehr ähnlicher Weise wie die Oberflächenentwicklung verhält sich auch die Löslichkeit in verdünnter 0,1 n-

Salzsäure. Einem sehr breiten Maximum zwischen 500 und 700° folgt ein bei 750° gelegenes Minimum. Über ein steiles, bei 850° gelegenes Maximum fällt die Kurve dann rasch ab. Daß die Löslichkeit in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung schon bei tieferer Temperatur (bis 750°) einen verhältnismäßig hohen Wert erreicht, ist ohne weiteres verständlich. Dasselbe gilt von dem Maximum in der Löslichkeitskurve in konzentrierter Schwefelsäure, das übrigens mit dem zweiten Maximum der Adsorptionskurve zusammenfällt. Zu berücksichtigen ist ferner, daß bei 700° im Röntgenogramm erstmalig die Interferenzlinien des Spinells auftreten (Fig. 7 durch *R* angedeutet).

Es erhebt sich nun die Frage, wie alle diese Erscheinungen zu deuten sind. Sowohl der eine von uns als auch G. HÜTTIG haben sich über den Mechanismus der Reaktion im festen Zustande Vorstellungen gemacht. Von uns ist folgendes Bild entwickelt worden. Bei der Berührung zweier Kristallarten werden durch die vorhandenen Wärmeschwingungen einzelne, an der Oberfläche sitzende Gitterbausteine des einen Kristalles in die Wirkungssphäre des anderen kommen und dort festgehalten. Eine Art Absorptionsverbindung, Zwitterverbindung genannt, ist entstanden. Dieses Zwittermolekül verfügt über große Aktivität und erklärt dadurch auch die Katalysierfähigkeit von Gasreaktionen. Nachdem so zunächst nur die Oberflächenbausteine betroffen wurden, werden bei steigender Temperatur Teilchen aus ihrem Kristallverband ganz losgerissen und geben so die Möglichkeit zu echter Verbindung beider Komponenten. In der so entstandenen Reaktionshaut, die durch Hineindiffundieren beider Ausgangsstoffe mit der Zeit dicker wird, liegen die neu gebildeten Teilchen noch in stark aufgelockertem und ungeordnetem Zustand. Dieser Zustand erklärt das Größerwerden der inneren Oberfläche. Aus dieser Reaktionshaut entstehen dann an bestimmten Stellen Kristallkeime, die zu noch fehlerhaften Kristallblöckchen anwachsen. Durch Rekristallisation gehen zum Schluß die fehlerhaften Kriställchen in idealere Kristalle über.

HÜTTIG stellt sich den Reaktionsverlauf so vor, daß zunächst durch das bloße Vermischen der Ausgangsstoffe eine so innige Oberflächenberühring beider Komponenten eintritt, daß dadurch eine wesentliche Verkleinerung der Oberfläche gegenüber dem ungemischten Zustand resultiert. Mäßige Temperaturerhöhung verstärkt diesen Effekt der sogenannten „Abdeckungsperiode“. Bei weiterer Temperatursteigerung können sich durch Wärmeschwingungen ähnlich wie dies oben angedeutet wurde, Zwittermoleküle bilden, die

eine Steigerung der katalytischen Fähigkeit hervorrufen. Diese Moleküle denkt sich HÜTTIG außerdem auf der Oberfläche verhältnismäßig leicht beweglich. Mit steigender Temperatur tritt in der sogenannten Desaktivierungsperiode eine Verfestigung der Bindung dieser Zwittermoleküle und eine bestimmte ortsfeste Einordnung auf der Kristalloberfläche der Unterlage ein, die eine Verminderung der Aktivität zur Folge hat. Bis hierher haben wir es nur mit einer Oberflächenreaktion zu tun. Ist nun die Temperatur so hoch gestiegen, daß ein Platzwechsel im eigenen Gitter eintreten kann, so wird auch eine Diffusion beider Komponenten ineinander stattfinden. Da hierdurch Gitter und Oberfläche beider Komponenten beeinflußt werden, spricht HÜTTIG dieser Diffusionsperiode erhöhte Aktivität zu. Mit steigendem Gehalt der einen Komponente im Gitter der anderen wächst die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kristallkeimen und Ausscheidung der fehlerhaften Kristalle der neuen Verbindung aus der festen Lösung. Dieses noch sehr unvollkommene Reaktionsprodukt geht mit weiterer Temperatursteigerung in fehlerfreie Kristalle über.

Inwieweit sind nun die in der vorliegenden Untersuchung gemachten Befunde mit den oben beschriebenen Vorstellungen vereinbar, widersprechen sie ihnen oder sind Zusätze zu den Theorien notwendig?

Man kann bei der Bildung des  $ZnAl_2O_4$  deutlich einzelne Perioden unterscheiden:

1. Vom Vermischen bis  $400^\circ$ . Sehr klar ist zu erkennen, daß beide Komponenten eine andere scheinbare Aktivierungswärme als die Gemische haben. Durch Vermischen und Erhitzen auf  $400^\circ$  tritt eine Oberflächenänderung ein<sup>1)</sup>, wodurch eine starke Verringerung der scheinbaren Aktivierungswärme für katalytische Prozesse eintritt. Die Anzahl der aktiven Stellen ist jedoch noch recht gering. Eine Desaktivierung ist nicht zu beobachten. Vielmehr läßt sich das Erscheinungsbild gut mit der von uns beschriebenen Bildung sogenannter Zwittermoleküle erklären.
2. Von  $400$ — $700^\circ$ . In diesem Temperaturbereich ist  $Q$  größer, bleibt aber während des ganzen Temperaturgebietes annähernd

<sup>1)</sup> Aus der Tatsache, daß die Löslichkeit in  $NH_4Cl$  und  $HCl$  bei dem  $400^\circ$ -Präparat eine höhere ist als bei dem unerhitzten Gemisch, muß der Schluß gezogen werden, daß durch das Erhitzen allein eine Oberflächenveränderung eingetreten sein muß, die durch die katalytischen Versuche nicht erkannt werden kann, da ja die Katalysentemperatur etwa  $400^\circ$  betrug und somit auch das unerhitzte Gemisch getempert zur Untersuchung gelangte.

gleich. Die Zahl der aktiven Stellen und die Größe der Oberfläche steigen ebenso wie die Löslichkeit in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 0,1 n-HCl an. Auch diese Erscheinungen können gut durch die Vorstellung von der Bildung des noch ungeordneten und aufgelockerten Reaktionsproduktes gedeutet werden.

3. In dem nun folgenden Temperaturgebiet zwischen 700 und  $900^\circ$  nimmt zunächst die Zahl der aktiven Stellen, die Größe der Oberfläche und die Löslichkeitsgeschwindigkeit in 0,1 n-HCl ab. Weiterhin treten bei  $700^\circ$  die ersten Interferenzlinien des Spinells im Röntgendiagramm auf, die mit steigender Temperatur stärker werden. Die Deutung dieser Beobachtungen ist noch recht einfach und mit der Auffassung von der Bildung kristallisierter Produkte aus den Zwischenstufen in Übereinstimmung. Dadurch verkleinert sich die Zahl der aktiven Stellen und die Oberfläche. Die noch fehlerhaften Kriställchen sind noch verhältnismäßig leicht angreifbar von konzentrierter Schwefelsäure und erklären so das Ansteigen der Löslichkeit in diesem Agens. Nun tritt jedoch ein ganz neues Erscheinungsbild auf, welches mit den alten Theorien nicht vereinbar ist, nämlich die erneute Bildung aktiver Zentren, die mit der gleichen scheinbaren Aktivierungswärme katalysieren, und die mit einer Vergrößerung der Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und einer, aber später auftretenden Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit symbat gehen. Dies kann nicht erklärt werden durch die von HÜTTIG angenommene Desaktivierung und erneute Aktivierung, da für diese Zustände Zwittermoleküle und innere Diffusion angenommen sind. Im vorliegenden System  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  treten diese Perioden erst auf, wenn schon kristallisiertes Produkt vorhanden ist. Die beste Erklärung für diese Erscheinungen dürfte folgende Vorstellung geben: Die Kristallkeime entstehen an bestimmten Stellen der Reaktionshaut. Das Wachsen der Kriställchen geschieht in der Weise, daß auf der Oberfläche die leichter beweglichen Zwischenstufen zu ihnen hinwandern. Dadurch wird die Reaktionshaut zerrissen und erneut  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZnO}$ -Oberfläche frei, die die Möglichkeit zu erneuter schnellerer Reaktion zu Zwischenprodukten geben. Ist nun die Reaktion zum Zwischenprodukt schneller als die Wanderung des letzteren zu den schon vorhandenen Spinellkeimen bzw. schneller als die Bildung neuer Keime, dann kann es erneut zu einer Erhöhung der Katalysierfähigkeit, der Löslichkeit und der Oberflächengröße kommen. Dies ist offenbar im vorliegenden System im Temperaturgebiet zwischen 750 und  $850^\circ$  der Fall. Es kann dabei natür-

lich vorkommen, daß sich in dem Zwischenprodukt mehr oder weniger aktive Zentren gegenüber der Gesamtoberfläche gebildet haben, so daß die Maxima der einzelnen Eigenschaften nicht an der gleichen Stelle zu liegen brauchen. Wir haben nebeneinander ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Moleküle in aktiver und inaktiver Form sowie Spinellkriställchen und Ausgangskomponenten. Von dem Vorherrschen eines dieser Teile hängt ebenso wie von den verschiedensten äußeren Einflüssen das Erscheinungsbild sehr stark ab. Es ist selbstverständlich ohne weiteres möglich, daß in anderen Systemen andere Verhältnisse herrschen und damit die hier gemachten Befunde nicht beobachtet werden können.

4. Bei Temperaturen über 900° nehmen durch Ausheilung der Kristallfehler die Zahl der aktiven Stellen ebenso wie die Intensität aller anderen beobachteten Erscheinungen ab.

Es ist von sehr hohem Interesse, etwas über die Dicke der ersten Reaktionshaut aussagen zu können. Das geht bei Kenntnis der Größe der ZnO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner und des Prozentgehaltes des gebildeten Reaktionsproduktes. Unter der Voraussetzung, daß das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kugelförmig und vollkommen von ZnO umgeben ist, und daß das spezifische Gewicht sich bei der Reaktion nicht verändert, erhält man bei einem Umsatz von 0,04—0,05%, wie er sich aus der Löslichkeit in Ammonchlorid und Salzsäure bei dem 700°-Präparat ergibt und bei der gemessenen Korngröße von 20 μ eine Dicke von etwa 10<sup>-8</sup> cm. Dies entspräche molekularen Dimensionen. Läßt man die Voraussetzung der vollkommenen Umhüllung und nimmt nur etwa 20% Bedeckung an, so findet man auch eine nur wenige Molekülschichten dicke Reaktionshaut. Diese Tatsache ist für die gesamten Vorstellungen von großer Bedeutung. Allerdings darf man zunächst den Befund nicht auf andere Systeme ohne weiteres übertragen, denn wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr klein ist gegenüber der Ausbildungsgeschwindigkeit des Zwischenproduktes, dann kann die Reaktionshaut auch größere Dicken annehmen.

### Zusammenfassung

Durch die vorliegende Untersuchung des Systems ZnO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte weiteres Material über den Verlauf von Reaktionen im festen Zustand beigebracht werden. Dabei ergab sich, daß die bisher gemachten theoretischen Grundvorstellungen zu Recht bestehen, und zwar:

1. Oberflächenreaktion;
2. Ausbildung einer dünnen Reaktionsschicht;
3. Alterung der Reaktionshaut und Ausbildung noch fehlerhafter Kriställchen;
4. Übergang der fehlerhaften Kristalle in idealere.

In den Feinheiten treten aber bei den verschiedenen Systemen größere Unterschiede auf. Während z. B. die Oberflächenreaktion im System  $ZnO + Cr_2O_3$  sich durch gute Katalysierfähigkeiten auszeichnet und dann durch die Ausbildung der ersten Reaktionshaut im ungeordneten Zustand eine Abnahme dieser Eigenschaft eintritt, ist dies bei der vorliegenden Untersuchung nicht der Fall, da, wie man sah, Aktivität, Lösungsgeschwindigkeit und Sorptionsfähigkeit bis  $700^\circ$  Hand in Hand gehen. Ebenso ist es mit der Abdeckungs- und Desaktivierungsperiode. Beobachtungen, die für eine Desaktivierungsperiode zwischen dem Auftreten der Zwittermoleküle und dem Beginn der inneren Diffusion sprechen, sind hier nicht zu finden. Dagegen treten neu die Zwischenzustände nach dem Auftreten der ersten Spinellkristalle auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für zur Verfügung gestellte Apparate.

**Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1937.

## Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. III.

Von K. A. JENSEN

In den vorhergehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß cis-trans-isomere Platokomplexe sehr verschieden große Dipolmomente besitzen. Eine Dipolmessung ist deshalb ein sehr zuverlässiges Mittel um zu zeigen, ob eine vorliegende Verbindung eine cis- oder trans-Verbindung ist. Der Unterschied zwischen den Dipolmomenten der cis- und trans-Verbindungen ist so groß, daß die Methode zu diesem Zweck sich noch dann gut anwenden läßt, wenn die Löslichkeit der Komplexverbindungen in Benzol so gering ist, daß die Dipolmomente sich nicht mehr einigermaßen genau, sondern nur der Größenordnung nach bestimmen lassen. Die chemischen Methoden zur Konfigurationsbestimmung sind fast ausschließlich im Gebiet der Ammoniak- und Aminverbindungen des Platins benutzt worden und, wie gezeigt wurde, haben sie dort zu den richtigen Konfigurationen geführt. Es muß aber als ein glücklicher Zufall betrachtet werden, daß eine gegenseitige Umlagerung der Isomeren in dieser der am leichtesten zugänglichen Gruppe der Platokomplexe besonders schwierig (wenn überhaupt) zu bewerkstelligen ist, denn unter den Thioäther- und Phosphinverbindungen wurde in so vielen Fällen eine Umlagerung konstatiert, daß die allgemeine Anwendung der chemischen Konfigurationsbestimmungsmethoden als sehr bedenklich betrachtet werden muß. Eine Bestimmung der Konfiguration durch Dipolmessung ist nicht nur einfacher, sondern auch wesentlich sicherer. Es sollen in dieser Abhandlung einige Anwendungen dieser Methode behandelt werden.

Obwohl Platokomplexe vom Typus  $[PtX_2Y_2]$  sehr oft in den beiden voraussehbaren Isomeren bekannt sind, gibt es jedoch viele Fälle, in welchen nur die eine Form erhältlich ist, und man ist gewöhnt, diese als die trans-Verbindung zu betrachten. So einfach liegt die Sache jedoch nicht. Es wurde bei Untersuchung der Thioäther- und Phosphinverbindungen gefunden, daß die direkt ent-

<sup>1)</sup> K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 97; 229 (1936), 225.

stehenden Jodide und Nitrite immer die trans-Formen sind, und daß die isomeren cis-Formen oft nicht erhalten werden konnten. Wenn aber die Chloride, Bromide und Nitrate nur in einer Form auftraten, war diese fast ausnahmslos die cis-Verbindung. Es wurde nun ferner gefunden, daß die Verbindungen von Phenylisocyanid und Benzonitril:  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2]$  und  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$  cis-Verbindungen sind<sup>1)</sup>. Diese Verbindungen sind nur in der einen möglichen Form bekannt. Der Entdecker der Benzonitrilverbindung, L. RAMBERG, glaubte durch Einwirkung von Benzonitril auf die direkt entstehende Verbindung ein Isomeres erhalten zu haben; dies konnte aber nicht bestätigt werden.

In der Phenylisocyanidverbindung ist Platin unzweifelhaft, ebenso wie die Metalle in anderen Komplexen von Verbindungen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff (Cyanide, Carbonylverbindungen), an Kohlenstoff gebunden. In der Wirklichkeit enthalten diese organischen Verbindungen eine dreifache Bindung<sup>2)</sup>, und Phenylisocyanid wird deshalb am besten etwa als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \overset{+}{\text{C}}$  formuliert. Für trans- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2]$  wäre das Dipolmoment 0 zu erwarten, da die dreifache Bindung axialsymmetrisch ist; das Dipolmoment der untersuchten Verbindung ist aber sehr groß, so daß sie eine cis-Verbindung ist. Das Bromid ist isomorph mit dem Chlorid, und das Jodid ist, wenn auch nicht isomorph mit dem Chlorid, so doch demselben kristallographisch sehr ähnlich<sup>3)</sup>, so daß diese Verbindungen auch cis-Verbindungen sind.

In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, daß die für die trans-Thioätherverbindungen gefundenen Dipolmomente mit den unter Voraussetzung einer behinderten freien Drehbarkeit und Bevorzugung der trans-cis-Stellung berechneten übereinstimmen. Die Dipolmomente der trans-Verbindungen von verschiedenen Alkylsulfiden und -seleniden sind fast gleich groß, in Übereinstimmung damit, daß die Dipolmomente der verschiedenen Sulfide und Selenide selbst annähernd gleich groß sind. Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob die Dipolmomente von trans-Verbindungen sich allgemein in dieser Weise berechnen lassen, daß also entsprechend andere

<sup>1)</sup> Auch die Phosphortrichloridverbindung  $[\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)_2]$  ist eine cis-Verbindung. Die Messung an dieser Verbindung soll in einem anderen Zusammenhang veröffentlicht werden.

<sup>2)</sup> Vgl. N. V. SIDGWICK, Proc. Roy. Soc. A 144 (1934), 521 u. L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 988.

<sup>3)</sup> L. RAMBERG, Ber. 40 (1907), 2578.

Dipolmomente gefunden werden, wenn statt der Thioäther Verbindungen mit anderen Dipolmomenten die Komplexbildner sind. Es wurde zu diesem Zweck die Einwirkung von Diphenyltellurid und Diäthyltellurid auf  $K_2PtCl_4$  untersucht, da die Telluride nach BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR<sup>1)</sup> kleinere Dipolmomente als die Sulfide und Selenide haben. Die Telluride reagieren viel schneller als die entsprechenden Sulfide und Selenide mit  $K_2PtCl_4$ , es wurde aber nur ein Isomeres gebildet, und zwar die *cis*-Verbindung. Vielleicht gelingt es, an anderen Verbindungen diese Frage zu untersuchen.

### Experimentelles

**1.** Die Verbindungen  $[PtCl_2(C_6H_5CN)_2]$  und  $[PtCl_2(C_6H_5NC)_2]$  wurden hauptsächlich nach den Angaben von RAMBERG<sup>2)</sup> dargestellt; zur Darstellung der Benzonitrilverbindung ist es jedoch nicht notwendig, die  $K_2PtCl_4$ -Lösung mit Benzonitril zu erwärmen, sondern es genügt mehrtägiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur. Während Benzonitril sehr langsam reagiert und direkt die monomere Verbindung bildet, ist die Reaktion mit Phenylisocyanid nach wenigen Minuten beendet und führt zu einer violetten Verbindung, die von TSCHUGAJEFF und TEEARU<sup>3)</sup> als  $[Pt(C_6H_5NC)_4][PtCl_4]$  erkannt wurde; diese wird durch Kochen mit Chloroform in die weiße, monomere Verbindung umgelagert. Für die aus Benzol (unter Zusatz von aktiven Kohlen) umkristallisierten Verbindungen wurden die Schmelzpunkte  $219^\circ$  und  $257^\circ$  gefunden, in Übereinstimmung mit den Angaben von RAMBERG.

Diese Verbindungen sind außerordentlich schwer löslich in kaltem Benzol; die Dipolmomente können deshalb nur der Größenordnung nach angegeben werden. Zur Berechnung wurde die Formel

$$P_1' = \frac{1000}{c} \cdot \Delta p$$

benutzt<sup>4)</sup>. Die Lösungen wurden durch Schütteln einer größeren Menge der Komplexverbindungen mit Benzol dargestellt; die Dielektrizitätskonstante der filtrierten Lösungen wurde gemessen und ihre Konzentration dann durch Eindampfen von  $50\text{ cm}^3$  bestimmt.

<sup>1)</sup> E. BERGMANN, L. ENGEL u. ST. SÁNDOR, Z. phys. Chem. (B) **10** (1930), 397.

<sup>2)</sup> L. RAMBERG, Ber. **40** (1907), 2578.

<sup>3)</sup> L. TSCHUGAJEFF u. P. TEEARU, Ber. **47** (1914), 568.

<sup>4)</sup> K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 249.

Die unten angeführten Konzentrationen beziehen sich also auf angenähert gesättigte Lösungen.

	$c$	$\Delta \epsilon$	$\epsilon_{20}$	$P_1'$	$\mu (D)$
[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC) <sub>2</sub> ]:	0,00032	0,0065 $\pm$ 0,0005	2,2885	3300	12,5 $\pm$ 1
[PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub> ]:	0,00020	0,0040 $\pm$ 0,0005	2,2860	3250	12,5 $\pm$ 1

Durch Umkristallisation der Benzonitrilverbindung aus Benzonitril erhielt RAMBERG eine Verbindung, die sich äußerlich nicht von dem Ausgangskörper unterschied und auch denselben Schmelzpunkt hatte, die aber etwas löslicher in Aceton war. Für die benzolische Lösung der aus Benzonitril umkristallisierten Verbindung haben wir jedoch dieselben Werte von  $c$  und  $\Delta \epsilon$  wie die oben angegebenen gefunden, und es kann deshalb mit Sicherheit gesagt werden, daß die Konstitution der Verbindung durch diese Umkristallisation nicht verändert wird;  $\Delta \epsilon$  ist allerdings nur sehr klein, aber eine isomere trans-Verbindung sollte nur ein kleines Dipolmoment haben und deshalb bei der geringen Konzentration nicht die Dielektrizitätskonstante des Benzols merkbar verändern. Auf die Löslichkeitsbestimmung in Aceton ist kein großes Gewicht zu legen, da die Löslichkeit in Aceton nach RAMBERG wegen Zersetzung, mit der Zeit steigt.

## 2. cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]

In Verbindung mit der Untersuchung über Einwirkung von Telluriden auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> wurde auch die Einwirkung von Diphenylsulfid auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> untersucht:

Eine Lösung von 4,15 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge Diphenylsulfid (3,72 g) in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Es hatte sich dann eine schmierige Masse gebildet. Es wurden noch 25 cm<sup>3</sup> Alkohol zugesetzt und weiter 24 Stunden geschüttelt. Die Schmier hatte sich dann in ein gelbbraunes Pulver verwandelt. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Benzol oder einem Gemisch von Alkohol und Chloroform (1 : 1) umkristallisiert. Hell bräunlichgelbes Pulver; in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 195°. Gefunden: 30,37% Pt; berechnet: 30,57.

Das Dipolmoment dieser Verbindung wurde zu 5,5 D bestimmt:

$c$	$\epsilon_{20}$	$\Delta n_C$	$P_1'$	$\mu$
0,01065	2,3106	0,00096	392	
0,00540	2,2991	0,00051	467	
0,00272	2,2919	0,00027	540	
0	2,2820	—	640	5,5

Dieser Wert ist erheblich niedriger als der für die übrigen cis-Thioätherverbindungen gefundenen, und es wurde deshalb vermutet, daß der erhaltene Körper ein Gemisch von der cis- und trans-Verbindung sei. Der Schmelzpunkt hält sich jedoch nach mehreren Umkristallisationen konstant, und eine Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, durch welche sonst die leichter löslichen trans-Verbindungen abgetrennt werden können, änderte nicht die Eigenschaften des Präparates. Daher scheint das Präparat wirklich eine reine cis-Verbindung, und sein Dipolmoment tatsächlich kleiner als das der meisten übrigen cis-Thioätherverbindungen zu sein. Es sei bemerkt, daß auch das Dipolmoment der Benzylsulfidverbindung cis-[PtCl<sub>2</sub>(Bz<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>] niedriger als die Dipolmomente der Dialkylsulfidverbindungen ist, und daß die Triphenylstibinverbindung, cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>2</sub>], ein kleineres Dipolmoment als die entsprechende Äthyl- und Butylstibinverbindung hat. Es scheint also, daß wir es hier mit einer Wirkung der Phenylgruppe zu tun haben.

### 3. cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>]

Durch Einwirkung von Diphenylselenid auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> werden nach FRITZMANN<sup>1)</sup> zwei Verbindungen von der Zusammensetzung [PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>] gebildet, die sich durch etwas verschiedene Farbe und Löslichkeit in Chloroform unterscheiden. Die Darstellung dieser Verbindungen haben wir nachgeprüft und können die Angaben von FRITZMANN bezüglich des in Chloroform schwerer löslichen, hellroten Anteils bestätigen. Diese Verbindung ist praktisch unlöslich in Benzol und ist nach dieser Eigenschaft sicher eine cis-Verbindung. Der in Chloroform leichter lösliche Anteil konnte trotz mehrerer Versuche leider nicht in reinem Zustand erhalten werden. Das von uns erhaltene Präparat scheint die mit einem dunkelroten schmierigen Körper verunreinigte cis-Verbindung zu sein. Da aber auch der Schmelzpunkt erheblich niedriger als der von FRITZMANN angegebene Wert war, sei es dahingestellt, ob die dunkelrote Verbindung von FRITZMANN wirklich die trans-Verbindung oder nur die verunreinigte cis-Verbindung gewesen ist.

### 4. cis-[PtCl<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>Te)<sub>2</sub>]

Diphenyltellurid reagiert viel schneller mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> als Diphenylsulfid:

<sup>1)</sup> E. FRITZMANN, Z. anorg. Chem. 73 (1912), 250.

Eine Lösung von 2,08 g  $K_2PtCl_4$  in 25 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 2,8 g Diphenyltellurid und 10 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und geschüttelt. Nach wenigen Minuten wurde ein gelbes Pulver ausgeschieden und bereits nach einer Stunde war die Farbe des  $K_2PtCl_4$  völlig verschwunden. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verbindung ist ein hellgelbes Pulver und völlig unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und konnte deshalb nicht umkristallisiert werden (vgl. die entsprechende Triphenylphosphin- und Triphenylarsinverbindungen). Schmelzpunkt etwa 200° unter Zersetzung. Gefunden: 23,62% Pt; berechnet: 23,54.

Wegen ihrer Unlöslichkeit und entsprechend dem Verlauf der Einwirkung von Diphenylsulfid und Diäthyltellurid auf  $K_2PtCl_4$  ist die Verbindung sicher eine cis-Verbindung.

##### 5. cis-[ $PtCl_2(\text{Ä}_2\text{Te})_2$ ]

Eine Lösung von 2,1 g  $K_2PtCl_4$  in 25 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 1,85 g Diäthyltellurid geschüttelt; es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von aktiven Kohlen umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle; leichtlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol. Gefunden: 30,83% Pt; berechnet: 30,67.

Diese Verbindung ist noch etwas tiefer gelb als die trans-Thioätherverbindungen, und es konnte deshalb vermutet werden, daß sie eine trans-Verbindung sei. Auf der anderen Seite deutet die geringe Löslichkeit auf eine cis-Verbindung, und dies wird durch Dipolmessung bestätigt. Da die Verbindung sehr schwer löslich in Benzol ist, wurde die Messung wie bei der Phenylisocyanidverbindung ausgeführt; die gemessene Lösung war also eine angenähert gesättigte.

<i>c</i>	$\Delta \epsilon$	$\epsilon_{20}$	$\Delta n_C$	$P_1'$	$\mu(D)$
0,00091	$0,0045 \pm 0,0005$	2,2865	0,00011	750	$6,0 \pm 0,5$

Das gefundene Dipolmoment ist etwas kleiner als die Dipolmomente der entsprechenden Sulfid- und Selenidverbindungen; die Verbindung scheint aber rein zu sein; ihr Schmelzpunkt wird nicht durch Umkristallisation oder Ausziehen mit Benzol verändert. Da eine etwaige trans-Verbindung voraussichtlich nicht ganz andere Eigenschaften als die entsprechenden Sulfid- und Selenidverbindungen besitzen wird, mußte sie durch diese Behandlungen leicht entfernt werden können.

mit  
telt.  
und  
ver-  
ohol  
Ver-  
ge-  
salli-  
Tri-  
ung.  
  
der  
, ist  
  
mit  
lber  
ge-  
am-  
sehr  
Pt;  
  
nio-  
sie  
nge  
pol-  
zol  
us-  
gte.

Wenn man das Verhalten der Alkylverbindungen der 6. Gruppe des periodischen Systems gegenüber  $K_2PtCl_4$  miteinander vergleicht fällt es auf, daß sie sich in vieler Hinsicht wie die Alkylverbindungen der Elemente der 5. Gruppe verhalten: Die Reaktionsfähigkeit steigt mit steigendem Atomgewicht des koordinierten Grundstoffs: Telluride und Stibine reagieren besonders schnell. Die cis-Verbindungen der Telluride und Stibine sind intensiver gefärbt als die entsprechenden Selenid- und Arsinverbindungen, und diese wieder intensiver als die Sulfid- und Phosphinverbindungen. Die Telluride und Stibine bilden ausschließlich cis-Chloride. Einen Unterschied gibt es aber: Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt von den Phosphin- zu den Stibinverbindungen zu, aber von den Sulfid- zu den Telluridverbindungen ab.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $[PtCl_2(C_6H_5NC)_2]$  und  $[PtCl_2(C_6H_5CN)_2]$ , die je in nur einer Form bekannt sind, haben sehr große Dipolmomente und sind deshalb cis-Verbindungen.

Die Einwirkung von Diäthyl- und Diphenyltellurid auf  $K_2PtCl_4$  führt nur zu den cis-Verbindungen vom Typus  $[PtCl_2(R_2Te)_2]$ .

Wenn Verbindungen vom Typus  $[PtX_2Y_2]$  nur in einer Form erhältlich sind, ist diese also nicht immer, wie gewöhnlich angenommen wird, die trans-Form, sondern in vielen Fällen die cis-Form.

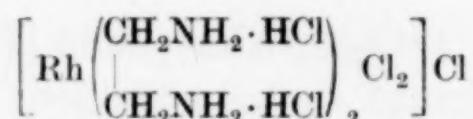
**Kopenhagen,** Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1937.

## Über einige neue Halogenosalze des Rhodiums

Von JULIUS MEYER und KARL HOEHNE

Bereits vor einigen Jahren haben A. GUTBIER und H. BERTSCH<sup>1)</sup> eine Reihe von Anlagerungsverbindungen organischer Ammoniumchloride an Rhodiumchlorid dargestellt, darunter auch eine Verbindung mit Äthylendiaminhydrochlorid  $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{HCl}$ , der sie in Anlehnung an die Auffassung von A. WERNER<sup>2)</sup> die ungewöhnliche Formel



zuschrieben.

Einen Beweis für das tatsächliche Vorhandensein eines solchen Rhodiumkomplexes konnten die Verfasser jedoch nicht erbringen. Wir haben daher dieses und ähnliche Salze von neuem dargestellt und weiter untersucht. Das soeben genannte Salz haben wir mit sehr guter Ausbeute nach folgendem Verfahren gewonnen:

Eine Lösung von 1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 12 g 50%iger, mit konzentrierter Salzsäure schwach angesäuerter Äthylendiaminlösung versetzt. Nach Zugabe von weiteren 10 cm<sup>3</sup> Wasser wurde die Lösung 10 Minuten lang unter dauerndem Rühren auf 70—80° erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich lebhaft glänzende karminrote Prismen aus, die nochmals aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in Äthylalkohol wenig, in Äther gar nicht löslich. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von GUTBIER und BERTSCH überein.

Die Rhodiumbestimmungen in diesem und den weiter unten beschriebenen Salzen wurden nach dem mikroanalytischen Verfahren von JUL. MEYER und KARL HOEHNE<sup>3)</sup> ausgeführt. Die Halogenbestimmungen wurden nach dem Hydrazinhydratverfahren von GUT-

<sup>1)</sup> A. GUTBIER u. H. BERTSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 67.

<sup>2)</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 227.

<sup>3)</sup> JUL. MEYER u. K. HOEHNE, Mikrochemie **19** (1935), 64.

BIER und v. MÜLLER<sup>1)</sup>, die Stickstoffbestimmungen nach dem Mikro-DUMAS-Verfahren von PREGL<sup>2)</sup> durchgeführt.

Das gewonnene Salz enthielt 21,54% Rh, 52,20% Cl und 11,78% N, während sich für das Salz  $\text{RhCl}_3 \cdot 2 \frac{\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}}{\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}}$  21,65% Rh, 52,24% Cl und 11,79% N berechnen.

In ähnlicher Weise stellten wir dann das bisher noch unbekannte entsprechende Bromosalz dar, indem wir ebenfalls von 1 g Rhodiumchlorid ausgingen und nur statt der Salzsäure Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,78 anwandten. Beim Abkühlen der 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzten Lösung fiel ein dunkelrotbraunes, gut kristallisiertes Salz in glänzenden Prismen und Blättchen von rechteckigen Umrissen aus, das ebenso wie das Chlorid in kaltem Wasser schwer, in warmem aber beträchtlich löslich war. Es wurde aus schwacher Bromwasserstoffsäure umkristallisiert und wie oben getrocknet. Es enthielt 12,96 und 13,04% Rh und 70,98% Br. Die theoretischen Werte des Salzes  $\text{RhBr}_3 \cdot 2 \frac{\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}}{\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}}$  sind 13,09% Rh und 71,14% Br.

Schließlich versuchten wir die Darstellung des entsprechenden Jodosalzes. Auch hier gingen wir von 1 g Rhodiumchlorid aus und arbeiteten genau wie oben, nur daß hier statt HCl und HBr Jodwasserstoffsäure angewendet wurde. Aus der heißen Lösung fiel beim Abkühlen ein schwarzes Pulver aus, das abfiltriert wurde. Aus der Mutterlauge kristallisierte beim Einengen im Exsikkator über Schwefelsäure eine geringe Menge schwarzer, glänzender, sehr kurzer Nadelchen aus, die unter dem Mikroskop vielfach sternchenartige Durchwachsungen zeigten. Sie wurden abfiltriert mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Infolge ihrer außerordentlich geringen Löslichkeit in Wasser und in anderen Lösungsmitteln und wegen der geringen Ausbeute wurde von einem Umkristallisieren abgesehen. Die Analyse ergab einen Gehalt von 14,40 und 14,45% Rh, 2,93% N und 78,80% J. Während ein Salz der Zusammensetzung  $\text{RhJ}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{HJ}$  9,23% Rh, 5,02% N und 79,65% J verlangt. Es ist also offensichtlich, daß sich das Rhodiumjodid nicht mit 2, sondern mit weniger Molekülen Äthylen-diaminhydrojodid verbindet. Die Analysenwerte deuten auf ein Salz  $4\text{RhJ}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{HJ}$ , für welches sich 14,28% Rh, 2,92% N

<sup>1)</sup> A. GUTBIER u. L. v. MÜLLER, Ber. 42 (1909), 2205.

<sup>2)</sup> F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1930, S. 90.

und 79,26% J berechnen. Das Auftreten von Salzen des Formeltyps  $2\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$  wurde, wie sich weiter unten noch zeigt, häufig bei entsprechenden Bromverbindungen beobachtet.

Aus der salzauren Lösung von Rhodiumchlorid und Methylaminhydrochlorid erhielten GUTBIER und BERTSCH das von ihnen als Dichloro-tetraäthylammoniumchlorid-rhodichlorid bezeichnete Salz  $[\text{Cl}_2\text{Rh}(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_4]\text{Cl}$  in dunkelroten Blättchen. Wir erhielten daselbe Salz auf ähnliche Weise in Form von glänzenden, bis 1 cm langen rubinroten Nadeln und Prismen, die vielfach Durchwachsungen zeigten.

Wir lösten 1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 10 cm<sup>3</sup> Wasser, fügten 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure sowie eine Lösung von 1,5 g Methylammoniumchlorid in 20 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und erwärmen 10 Minuten auf 80°. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure schieden sich rubinrote Nadeln aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösten. Sie wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol und dann mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz besaß einen Gehalt von 21,52 und 21,50% Rh und 51,82% Cl, während das Salz  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  21,46% Rh und 51,78% Cl verlangt.

Bei dem Versuch auf ähnliche Weise das entsprechende Bromosalz darzustellen, gingen wir von 1 g Rhodiumchlorid aus und arbeiteten, wie soeben beschrieben, nur daß statt Salzsäure konzentrierte Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,78 verwendet wurde. Beim Abkühlen der Lösung mit Eiswasser fielen glänzende ölgrüne Nadeln und Blättchen aus, die aus verdünnter Bromwasserstoffsäure von 50° umkristallisiert, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist stark doppelbrechend; unter dem Mikroskop erscheinen leistenförmige Kristalle, die im gelbgrün und grün kräftig absorbieren und wohl infolge von Reflexen an der Kristalloberfläche im auffallenden Lichte mitunter graublaue, dunkelgrüne und gelblichweiße Farberscheinungen zeigen. Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, etwas in Alkohol, nicht in Äther. Aus der Mutterlauge erhielten wir die Hauptmenge des Salzes nach teilweisem Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Salz enthält 20,12 und 20,25% Rh, 4,05% N und 70,28% Br. Für ein Salz von der Zusammensetzung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})$  berechnen sich 20,15% Rh, 4,12% N und 70,43% Br.

Aus dem über Schwefelsäure stark eingeengten Filtrat dieses Salzes kristallisierten sehr dünne, lange, dunkelrote, parallel ihrer

Längsachse zu Bündeln vereinigte Nadeln, die Seidenglanz zeigten. Vielfach waren Durchwachsungen festzustellen. Die Kristalle wurden mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser sind sie sehr leicht, in Alkohol mäßig löslich. Sie besaßen 16,81 und 16,93% Rh und 9,08% N. Eine zweite Fraktion des Salzes ergab ähnliche Werte. Es hat sich hier eine Anlagerungsverbindung gebildet, die neben Brom auch Chlor enthält. Ein Salz von der Formel  $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot 4\text{HCl}$  verlangt 16,79% Rh und 9,15% N. Nach Abfiltrieren der verschiedenen Fraktionen des Rhodiumbromosalzes ist die Konzentration an Methylamin und an den aus dem Rhodiumchlorid als Ausgangsprodukt stammenden Chlorionen im Vergleich zu den noch übrig gebliebenen Rhodiumionen so stark gewachsen, daß in der eingeengten Lösung die Möglichkeit für die Bildung der genannten Anlagerungsverbindung gegeben ist.

Bei einem anderen ähnlichen Versuch, bei dem die Lösungen jedoch bis zu  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt wurden, erhielten wir aus der Mutterlauge des bräunlichgrünen Salzes nach Einengen über Schwefelsäure ein lebhaft glänzendes, schwarzes Salz mit rötlichem Schimmer in Form von dicken, rechteckigen Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas löslich. Wachstumsskelette sind unter den Kristallen häufig. Das Salz besaß einen Gehalt von 15,39 und 15,43% Rh und von 8,69 und 8,65% N. Das Salz  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  verlangt 15,66% Rh und 8,53% N.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes kristallisierten strahlige Aggregate von glänzenden, bis zu 2 cm langen und 0,5 mm dicken schwarzroten Nadeln, die unter dem Mikroskop eine deutliche Spaltbarkeit parallel und senkrecht zur Längsachse zeigten. Dieses Salz besaß 15,75 und 15,60% Rh, sowie 8,70% N.

Diese Werte stimmen ebenfalls gut mit den für das eben erwähnte Salz  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  geforderten überein. Es scheint sich also um eine andere Modifikation desselben zu handeln.

Ein Propylendiammonium-hexachlororhodiat ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6)_3[\text{RhCl}_6]_2$ ) erhielt GUTBIER<sup>1)</sup> aus den Komponenten in Gegenwart von Salzsäure in Form von roten Nadeln. Wir versuchten das entsprechende Bromosalz herzustellen. Das gelang uns jedoch nicht bei Anwendung der der Formel entsprechenden äquivalenten Mengen der Ausgangsstoffe. Wir arbeiteten daher unter Anwendung eines großen Überschusses von Propylendiamin.

<sup>1)</sup> A. GUTBIER u. H. BERTSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 129 (1923), 78.

1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,78 und mit einer Lösung von 10 g mit Bromwasserstoff übersättigtem Propylen-diamin versetzt. Die Lösung wurde 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach Abkühlen im Vakuum über Schwefelsäure eingengt. Es schieden sich schwarze glänzende Kristalle mit leicht rötlichviolettem Schimmer aus. Es sind vierseitige zugespitzte Prismen mit abgestumpften Seitenkanten, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in Äther gar nicht, in heißem Wasser dagegen leicht löslich sind. Sie waren bereits vor dem Umkristallisieren aus bromwasserstoffhaltigem Wasser sehr rein, was durch die gute Übereinstimmung der Analysenwerte des Salzes vor und nach dem Umkristallisieren festgestellt werden konnte. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Äther wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse ergab sich ein Gehalt von 12,61 und 12,73% Rh und von 6,92% N.

Ein Salz  $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$  erfordert 12,63% Rh und 6,88% N.

Im Gegensatz zu den Anlagerungsverbindungen des Rhodiumchlorids mit den Hydrochloriden organischer Basen, wobei im allgemeinen Verbindungen vom Typus  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Cl}$  gebildet werden, treten demnach bei den entsprechenden Bromosalzen zwei andere Formeltypen auf, nämlich  $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{RNH}_3\text{Br}$  und  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Br}$ .

Dieses Ergebnis, daß Rhodiumbromid sich im allgemeinen mit weniger Molekülen Hydrobromid einer organischen Base verbindet als Rhodiumchlorid mit den entsprechenden Hydrochloriden, steht in gutem Einklang mit Beobachtungen von POULENC<sup>1)</sup>, die dieser an Halogeniden anorganischer Basen und Rhodiumchlorid bzw. Rhodiumbromid gemacht hat. POULENC stellte fest, daß bei der Bildung der Alkalibromo- und -chloro-„komplexe“ des Rhodiums sich meist ganz verschiedene Formeltypen zeigen: „Während nämlich Chlorverbindungen in der Regel das komplexe Anion  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  enthalten“, erhielt er bei der Einwirkung von Alkalibromid auf  $\text{RhBr}_3$  nur mit Natriumbromid das der Chlorverbindung entsprechende Salz  $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Hingegen mit KBr, RbBr und CsBr ein Gleichgewicht von drei komplexen Salzen:

1.  $\text{Me}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$  grün, brutto gleich unserem  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Br}$ ;
2.  $\text{Me}_4[\text{Rh}_2\text{Br}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rot;
3.  $\text{Me}_5[\text{Rh}_2\text{Br}_{11}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rot.

<sup>1)</sup> P. POULENC, Compt. rend. 190 (1930), 639.

Das erste Salz bildet sich nach POULENC leicht beim Zusammengeben der theoretischen Mengen der Komponenten als grünes kristallines Pulver, dessen Löslichkeit schnell vom Kalium bis zum Caesium abnimmt. Den Typus 2 konnte er nur beim Kalium darstellen; den Typus 3 bezeichnet er als sehr wenig beständig.

POULENC bemerkt, daß der bei der Chlorverbindung häufige Typus  $\text{Me}_3[\text{RhCl}_6]$  bei der Bromverbindung offenbar wegen des größeren Atomradius des Broms nicht erreicht wird (KOSSEL-MAGNUS-Theorie). Während wir von den von POULENC beobachteten Formeltypen 2 und 3 beim Arbeiten mit Hydrohalogeniden organischer Basen keine entsprechenden Salzbildungen feststellen konnten, fanden wir hierbei oft grüne Salze, die der Bruttoformel seines als Komplexsalz  $\text{Me}_3[\text{Rh}_2\text{Br}_9]$  angenommenen Formeltyp entsprachen, die wir jedoch als einfache Doppelsalze  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Br}$  auffassen.

Beim Arbeiten mit Dimethylamin und Rhodiumchlorid in bromwasserstoffsaurer Lösung erhielten wir trotz mehrfacher Abwandlung der Mengen der Ausgangsstoffe ein entsprechendes grünes Salz vom zuletzt erwähnten Formeltyp nicht. Das besagt jedoch nicht, daß seine Darstellung grundsätzlich nicht möglich ist, sondern nur, daß diese Verbindung offenbar leichter löslich ist, als das von uns hierbei in sehr guter Ausbeute erhältene schwarz-rote Salz. Dieses erhielten wir meist in glänzenden, kleinen, sechsstrahligen Sternchen, die wahrscheinlich als gesetzmäßige Durchwachsungen anzusprechen sind. Unter dem Mikroskop erweisen sich diese Kristalle als doppelbrechend und zeigen im übrigen große Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen Salz  $3\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ . Sie waren ein wenig hygroskopisch. Bei der Analyse ergaben sie 14,19 und 14,31% Rh und 7,63% N, während die Verbindung  $\text{RhCl}_3 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$  14,43% Rh und 7,86% N verlangt. Es sei jedoch bemerkt, daß hier wie auch bei der entsprechenden Methylaminverbindung durchaus die Möglichkeit besteht, daß dem Salze auch die Formel  $\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Cl} \cdot \text{RNH}_3\text{Br}$  zukommt.

Bei Anwendung von Trimethylamin erhielten wir ein schwarzes glänzendes Salz, das sich in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löste. Unter dem Mikroskop erschien es in tetraederförmigen Kristallen; in Pulverform besitzt es eine braungrüne Farbe und ähnelt darin den Salzen vom Typus  $2\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$ . Die Analyse ergab einen Gehalt von 18,69 und 18,62% Rh und 3,82% N, während die Verbindung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_3\text{NHBr}$  18,63% Rh und 3,80% N verlangt.

Mit Äthylamin erhielten wir ein schwarzes Salz in Form von langen Nadeln, das gepulvert ebenfalls braun-grün erschien. Es besaß 19,25 und 19,31% hb und 3,91% N. Dem Salze  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$  kommt ein Gehalt von 19,36 und 3,95% N zu.

GUTBIER und BERTSCH<sup>1)</sup> erhielten aus der schwach salzauren Lösung der Einzelkomponenten das in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Guanidinium-hexachlororhodiat ( $\text{HNCNH}_2\text{NH}_3)_3 \cdot [\text{RhCl}_6]$ ). Wir versuchten ein entsprechendes Bromosalz darzustellen.

1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 g Guanidiniumcarbonat wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens eingeengt. Hierbei schied sich ein Salz in dunkelroten glänzenden Prismen aus, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas löslich waren. Nach Waschen mit wenig Alkohol und darauf mit Äther wurde das rote Salz über Schwefelsäure getrocknet. Wäscht man länger mit Alkohol, so verliert das Salz seinen Glanz. Es enthielt 14,35 und 14,30% Rh, sowie 17,58% N. Ein Salz von der Zusammensetzung  $(\text{HNCNH}_2 \cdot \text{NH}_3)_3[\text{RhBr}_6]$  verlangt 13,49% Rh und 16,53% N.

Wahrscheinlich enthält das vorliegende Salz an Stelle von etwas Brom noch etwas Chlor, obwohl es unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich aussah. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure konnte es nicht reiner gewonnen werden. Hingegen fiel hierbei ein grünes Salz in glänzenden Tafeln aus. Nur in diesem einzigen Falle gelang es uns, ein Bromosalz von der Formel  $\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$  — jedoch nicht vollkommen chlorfrei — in Gestalt des roten Salzes darzustellen, was wir gleichfalls erhielten, wenn wir von nur 1 g Guanidiniumcarbonat und 1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ausgingen. Auch hier erhielten wir bei dem Versuche, dieses Salz umzukristallisieren, dunkelgrüne Kristallblättchen, die in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Bromosalzen des Formeltyps  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{Br}$  weitgehend ähnelten. Das Salz besaß einen Gehalt von 18,58 und 18,60% Rh und von 11,37% N, während der Verbindung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{HNCNH}_2 \cdot \text{NH}_3$  ein Gehalt von 18,62% Rh und 11,41% N zukommt.

Zur Darstellung des analogen Pyridinsalzes erhitzten wir die bromwasserstoffsäure Lösung von 1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 cm<sup>3</sup> Wasser mit 1,6 g Pyridin  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade. Wir erhielten

<sup>1)</sup> A. GUTBIER u. H. BERTSCH, I. c., S. 78.

ein glänzend schwarzes Salz in kurzen Prismen und Tafeln von rhombenförmigem Umriß, die unter dem Mikroskop mittlere Doppelbrechung und ausgeprägten Pleochroismus von tief-braun nach tiefgrün zeigten; auch hier fanden sich häufig kreuz- und sternchenförmige Durchwachsungen. Das Salz enthielt 17,60 und 17,63% Rh, 61,52% Br und 3,61% N. Ein Salz von der Zusammensetzung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}$  verlangt 17,66% Rh, 61,72% Br und 3,61% N.

Ein Salz von der Formel  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{pyHBr}$  beschreibt POULENC<sup>1)</sup>. Er erhielt es durch Kochen der beiden Komponenten in starker HBr-Lösung; doch konnte über die Eigenschaften dieser Verbindung nichts Näheres in Erfahrung gebracht werden. Aus der stark eingegangten Mutterlauge kristallisierten nach mehrtätigem Stehen über Schwefelsäure glänzende, schwarzrote Kristallblättchen von 5 mm Durchmesser aus, die etwas hygrokopisch waren. Sie enthielten 9,38 und 9,35% Rh, 51,10% Br und 5,04% N. Für ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  berechnen sich 9,44% Rh, 51,29% Br und 5,14% N.

Wandten wir bei demselben Ansatz statt des Bromwasserstoffs konzentrierte Salzsäure an, so erhielten wir ein hellgelbes Salz von glänzenden Kristallblättchen, die 16,17 und 16,21% Rh, 16,62% Cl und 8,78% N enthielten. Ein Salz von der Zusammensetzung  $[\text{Rhp}_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verlangt 16,24% Rh, 16,79% Cl und 8,84% N. Dasselbe Salz erhielt JÖRGENSEN<sup>2)</sup> wasserfrei durch Trocknen bei 100° in Form gelber glänzender Prismen und Blättchen.

Mit Lutidin und Rhodiumchlorid erhielten wir in bromwasserstoffsaurer Lösung ein schwarzes Salz in schön ausgebildeten, großen Kristallen nach starkem Einengen der Lösung über Schwefelsäure. Gepulvert und in feinkristalliner Form erscheint das Salz bräunlich grün. Es ist in Wasser leicht löslich und enthält 16,52 und 16,39% Rh, und 3,33% N. Für ein Salz von der Zusammensetzung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot 3\text{HBr}$  berechnen sich 16,47% Rh und 3,36% N.

Auch mit Kollidin bekamen wir ein schwarzes Salz, daneben aber auch dasselbe in dünnen glänzenden, grünen Blättchen; auch das grobkörnige schwarze Salz zeigte in Pulverform eine bräunlich-grüne Farbe. Es ist in Wasser schwerer löslich als das vorhergehende Lutidinsalz. Das Kollidinsalz enthält 15,91 und 16,11% Rh und 3,19% N. Für ein Salz von der Zusammensetzung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 3\text{HBr}$  berechnen sich 15,94% Rh und 3,25% N.

<sup>1)</sup> P. POULENC, Compt. rend. 191 (1930), 54.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. 27 (1883), 447.

Aus der bromwasserstoffsäuren Lösung von 1 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 1,5 g Chinolin erhielten wir ein dunkelgrünes Salz in glänzenden Nadeln und Blättchen, die einen leicht gelblichen Schimmer zeigten. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und konnten aus heißem Wasser, dem etwas Bromwasserstoffsäure zugefügt war, umkristallisiert werden. So erhielten wir größere schwarz-grüne Kristalltafeln, die sich unter dem Mikroskop als kräftig doppelbrechend erwiesen und spitzrautenförmige Umrisse zeigten. Im übrigen ähnelten sie dem grünen Salze  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HBr})$ , insbesondere hinsichtlich ihrer starken Lichtabsorption. Sie enthielten 15,74 und 15,63% Rh, 54,52% Br und 3,24% N. Einem Salze von der Zusammensetzung  $2\text{RhBr}_3 \cdot 3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})$  entsprechen 15,65% Rh, 54,69% Br und 3,20% N.

Bei einem ähnlichen Versuch unter Anwendung von Cinchonin als organische Base fiel zunächst ein in Wasser sehr schwer lösliches, hellbraunes, grünstichiges Pulver aus, das mit heißem bromwasserstoffhaltigem Wasser ausgezogen wurde; aus dem über Schwefelsäure im Vakuum eingeengten Filtrat schied sich nach mehrtagigem Stehen ein tiefdunkelgrünes, sehr fein kristallisiertes Salz ab, das ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich war und nochmals umkristallisiert wurde. Es enthielt 15,11% Rh und 3,06% N, während ein Salz von der Zusammensetzung  $4\text{RhBr}_3 \cdot 2(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{H}_2\text{Br}_2)$  15,03% Rh und 3,07% N verlangt.

Also auch hier bei den vier zuletzt erwähnten Salzen ist der Formeltypus  $2\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$  vertreten.

Während GUTBIER und BERTSCH auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis kamen, daß bei den Anlagerungsverbindungen von Rhodiumchlorid an organische Ammoniumchloride von den drei folgenden Formeltypen

1.  $\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$
2.  $\text{RhX}_3 \cdot 3\text{RNH}_3\text{X}$
3.  $2\text{RhX}_3 \cdot 3\text{ENH}_3\text{X}$

von 24 untersuchten Salzen

- 20 dem Typus 1,
- 2 dem Typus 2,
- 2 dem Typus 3

zugehören, konnten wir bei den von uns dargestellten Anlagerungsverbindungen von Rhodiumbromid an organische Ammoniumbromide feststellen, daß bei weitem am meisten Salze vom Typus 3 gebildet werden. Bei Anwendung von 12 verschiedenen organischen Basen

erhielten wir allein 9 Bromosalze des 3. Formeltyps, 3 reine Bromo- und 3 gemischte Chlorobromosalze vom 2. Typ, und kein reines Bromo-, sondern nur ein gemischtes Chlorobromosalz vom 1. Typ. Danach verhalten sich die Bromosalze im allgemeinen grundsätzlich anders als die Chlorosalze.

Je nach den Versuchsbedingungen und der Löslichkeit der Salze erhielten wir Verbindungen vom 3. oder 2. Formeltyp. Wir arbeiteten meist — im Vergleich zu den durch Formel 3 ausgedrückten molaren Mengen — mit einem Überschuß an organischen Basenhydrobromiden, wobei die Salze schneller ausfielen. So erhielten wir meist ausgezeichnet kristallisierte, je nach Korngröße braun-grüne bis glänzend-schwarze Salze, die der Formel 3 entsprachen. Sie enthielten vor dem Umkristallisieren regelmäßig 1—1,5% Rh und auch Stickstoff mehr als dieser Formel entspricht, was wir auf einen Gehalt an Chlor zurückführen möchten, da wir ja vom Rhodiumchlorid aus gegangen waren. Nach 1—2 maligem Umkristallisieren aus bromwasserstoffhaltigen Wasser erhielten wir die Salze stets in sehr reinem Zustande. Sie sind in Wasser — besonders in warmem — im allgemeinen leicht löslich. Ihre Löslichkeit sinkt jedoch mit steigendem Molekulgewicht des angelagerten organischen Basenhydrobromids. So ist das Chinolinbromosalz in kaltem Wasser schon recht schwer und das Cinchoninsalz noch schwerer und nur in heißem Wasser merklich löslich. Dem entsprechend ließ sich abnehmendes Kristallisationsvermögen mit steigendem Molekulargewicht der organischen Basenkomponente feststellen. Das Cinchoninsalz fällt in der Regel als grünlichbraunes Pulver aus und nur nach tagelangem Einengen der ja sehr verdünnten Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure konnten wir es feinkristallinisch erhalten.

Als nach Abfiltrieren des grünen bzw. schwarzem Salzes ein größerer Teil Rhodiumbromid aus der Lösung entfernt war und sich die Konzentration somit stark zugunsten des organischen Basenhydrohalogenids geändert hatte, erhielten wir aus der über Schwefelsäure im Vakuum eingeengten Lösung Salze des Formeltyps 2. Wiederholt ließen sich hierbei auch Salze isolieren, die sowohl Brom, wie auch Chlor enthielten, nach unseren Beobachtungen jedoch nicht in beliebigen Mengen, sondern — wie die Analysenwerte von Rh und N schließen lassen — in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen derart, daß sich entweder ein Molekül  $\text{RhCl}_3$  an 4 Moleküle organisches Basenhydrobromid oder umgekehrt 1 Molekül  $\text{RhBr}_3$  an 4 Moleküle organisches Basenhydrochlorid anlagert. Bei der An-

wendung von Äthylen- und Propylendiaminhydrobromid gelang es uns, nur Salze der Formel 2 zu erhalten. Diese letzteren beiden Verbindungen sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die übrigen von uns dargestellten Salze der Formel 2 dagegen meist leicht löslich. In Alkohol sind die Salze beider Formeltypen 2 und 3 meist wenig, in Äther unlöslich, und sie fallen selbst aus stark bromwasserstoffhaltigen Lösungen nach längerem Kochen wieder aus, ohne daß sich hierbei irgendwelche Zersetzungsscheinungen beobachten lassen. Zum Unterschied von den Salzen der Formel 3 kristallisieren die Salze des 2. Formeltyps meist schon beim erstenmal annähernd analysenrein aus. Mit einer Ausnahme kristallisieren alle hier von uns dargestellten Bromosalze des Rh wasserfrei. Sie sind im folgenden aufgezählt.

Typus 1:  $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{HNCNH}_2\text{NH}_3\text{Br} \cdot \text{HNCNH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ .

Typus 2:  $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ ,  
 $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ ,  
 $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  
 $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br},$ ,  
 $\text{RhBr}_3 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}$ .

Typus 3:  $4\text{RhJ}_3 \cdot 3\text{enH}_2\text{J}_2$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_3\text{NHBr}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{HNCNH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NHBr}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NHBr}$ ,  
 $2\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{NHBr}$ ,  
 $4\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ .

**Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1937.

**Register für die Bände 229—231**

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

**Autorenregister**

**Albrecht, W. H.**, 1937, **230**, 225. Aktives Eisen. X. Magnetische Charakterisierung des Ferrimonodipyridylkomplexes und Magnetismus einiger komplexer Ferropentacyanide (m. A. Simon und G. Morgenstern).

**Anderson, Stuart J.**, 1936, **229**, 357. Einwirkung des Stickoxyds auf Nickelcarbonyl.

**Balz, Günther**, 1937, **231**, 15. Bestimmung des Nickels in kobalt- und kupferhaltigem Stahl.

**Banthien, Hans**, 1936, **229**, 129. Amphotere Oxydhydrate. 33. Phosphorwolframate und ihre Beziehungen zueinander (m. G. Jander).

**Baukloh, W.**, 1937, **230**, 315. Reduktion von Nickel- und Kupferoxyden mit festem Kohlenstoff (m. F. Springorum).

**Baumann, W.**, 1937, **231**, 264. Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und  $\beta$ -Naphthol (m. H. Funk).

**Beier, H.**, 1937, **230**, 381. Membran oder Fritte für die Messungen mit der Dialysenmethode (m. H. Brintzinger).

**Benrath, A.**, 1937, **231**, 285. Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von  $100^{\circ}$ . I. (m. F. Gjedebo, B. Schiffers und H. Wunderlich).

**Bergmann, Alfred**, 1937, **231**, 269. Caesium- und Rubidium-Sulfid, -Selenid und -Tellurid.

**Biesalski, Ernst**, 1936, **230**, 88. Katalytische Wirkung von Palladium, Platin und Rhodium. III. Katalyse mit Feinschaum und kolloiden Metallen (m. G. Kahl).

**Biltz, Wilhelm**, 1937, **231**, 2.  
— s. W. Klemm.

**Bodenstein, Max**, 1937, **231**, 24. Bildung von Fluorwasserstoff aus den Elementen und Lichtabsorption von Fluor (m. H. Jockusch und S. H. Chong).

**Böttcher, H.**, 1936, **230**, 97. Betainartige Komplexsalze (m. P. Pfeiffer, W. Prätorius, L. Mon Kwan).

**Bommer, H.**, 1937, **231**, 138. Metalle der seltenen Erden (m. W. Klemm).

**Bredig, M. A.**, 1936, **230**, 1. Kalk-Alkaliphosphate. I. Rhenaniaphosphat (m. H. H. Franck und R. Frank).

**Brintzinger, H.**, 1936, **229**, 410. Zweischalige Komplexverbindungen von Chrom(3)-hexammin- und Chrom(3)-triäthylendiamin-Ion (m. F. Jahn).  
— 1936, **230**, 28. Mehrschalige komplexe Aquo-arsenat-Ionen (m. Ch. Ratanarat).  
— 1936, **230**, 176. Fähigkeit komplexer Kationen, zweischalige Komplexverbindungen zu bilden. Komplexionen der Hexaacetato-triferri-, -trikobalt- und -trichromiionen (m. F. Jahn).  
— 1937, **230**, 381. Membran oder Fritte für die Messungen mit der Dialysenmethode (m. H. Beier).  
— 1937, **230**, 416. Einkerniges Tripropylendiaminchromi-Ion, zweikerniges Tripropylendiamin-cobalti-Ion, sowie deren zweischalige Sulfato-, Oxalato-, Phosphato- und Arsenato-Komplexe (m. F. Jahn).

**Brintzinger, H.**, 1937, 231, 281. Zweischalige Cyanoferroato-Komplexverbindungen (m. F. Jahn).

- 1937, 231, 327. System Natriumthiosulfat/Silberthiosulfat im gelösten und kristallisierten Zustand (m. W. Eckardt).
- 1937, 231, 337. Dialysenmethode. V. Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration auf die Größe des Dialysenkoeffizienten (m. W. Eckardt).
- 1937, 231, 342. Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen von Natrium-uranylacetat, Natrium-zink-uranylacetat und Natrium-magnesium-uranylacetat (m. F. Jahn).

**Brünger, Karl**, 1937, 231, 54. Metallisches Scandium (m. W. Fischer und H. Grieneisen).

**Bruun, B.**, 1936, 229, 85. Titrierfehler bei potentiometrisch-maßanalytischer Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen (m. H. Flood).

**Büttner, Leonhard**, 1937, 230, 419. Trennung von Hafnium und Zirkonium. II. Phosphorsäure in der Chemie des Zirkoniums (m. W. Prandtl und G. Mayer).

**Buividaitė, M.**, 1937, 230, 286. Reduktion des Ammoniumruthenates. Alkali-tetrahalogen-rutheniumverbindungen. II.

**Bunde, Karl**, 1937, 231, 345. Zwischenzustände bei Bildung des Zinkaluminates aus  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  (m. W. Jander).

**Chakrabertty, S. K.**, 1937, 231, 304. Zähigkeit von binären Systemen (m. P. B. Ganguly).

**Chang, T. L.**, 1937, 230, 239. Homogene Reaktionen mit wellenförmigem Geschwindigkeitsverlauf (m. E. H. Riesenfeld).

**Chong, Shing-Hou**, 1937, 231, 24. Bildung von Fluorwasserstoff aus den Elementen und Lichtabsorption von Fluor (m. M. Bodenstein und H. Jockusch).

**Cirulis, A.**, 1936, 230, 65. Komplexverbindungen der Quecksilber- und Kupferhalogenide mit aliphatischen Aminen (m. M. Straumanis).

**Clark, G. L.**, 1936, 229, 401. Basische Sulfate des Bleis (m. J. N. Mrgudich und N. C. Schieltz).

**Domann, Hans**, 1937, 230, 336. Ester der Eisencyanwasserstoffsäuren (m. J. Meyer und W. Müller).

**Dubský, J. V.**, 1936, 230, 112. Komplexe Halogenosalze der Schwermetalle (m. E. Wagenhofer).

**Eckardt, W.**, 1937, 231, 327. System Natriumthiosulfat/Silberthiosulfat im gelösten und kristallisierten Zustand (m. H. Brintzinger).

- 1937, 231, 337. Dialysenmethode. V. Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration auf die Größe des Dialysenkoeffizienten (m. H. Brintzinger).

**Eggers, Hans**, 1937, 231, 34. Grundformen ternärer Zustandsdiagramme mit den Komponenten: Eisen, Kohlenstoff und einem beliebigen dritten Element.

**Fehér, F.**, 1937, 230, 289. Säuren des Phosphors:  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$  und ihre Salze (m. A. Simon und G. Schulze).

- 1937, 230, 308. Einfacher Projektor zur Ausmessung schwacher Spektrallinien (m. A. Simon).

**Fischer, Werner**, 1937, 231, 54. Metallisches Scandium (m. K. Brünger und H. Grieneisen).

**Flood, H.**, 1936, 229, 76. Titrierfehler bei der potentiometrischen Maßanalyse infolge Mischkristallbildung.

- 1936, 229, 85. Titrierfehler bei potentiometrisch-maßanalytischer Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen (m. B. Bruun).

**Franek, H. H.**, 1936, 230, 1. Kalk-Alkaliphosphate. I. Rhenaniaphosphat (m. M. A. Bredig und R. Frank).

**Frank, R.**, 1936, 230, 1. Kalk-Alkaliphosphate. I. Rhenaniaphosphat (m. H. H. Franek und M. A. Bredig).

**Franke, Walter**, 1937, 231, 63. Paramagnetismus im System Natrium-Quecksilber (m. H. Katz).

**Franz, Eberhard**, 1937, 231, 104. Erinnerungsvermögen der festen Materie. Aktive Oxyde. 104. (m. G. F. Hüttig und E. Zeidler).

**Frederiksen, E.**, 1936, 230, 31. Komplexverbindungen von 4-Phenyl-seleno-semicarbazid (m. K. A. Jensen).

— 1936, 230, 34. Konstitution der Platinverbindungen des Kakodyloxyds (m. K. A. Jensen).

**Fricke, R.**, 1937, 230, 357. Wärmeinhalt verschiedener kristallisierter Modifikationen des Zinkhydroxyds. (14. Mittlg. über aktive Stoffe) (m. K. Meyring).

— 1937, 230, 366. Aktive Zinkoxyde, Stabilität von Zinkhydroxyden. (15. Mittlg. über aktive Stoffe) (m. K. Meyring).

**Frisch, P.**, 1936, 229, 423. Versuche zur Darstellung von FO. Identifizierung der Gase, die beim thermischen Zerfall des  $F_2O_2$  entstehen (m. H.-J. Schumacher).

**Frischmuth, Georg**, 1937, 230, 209. Ammoniakate der Rheniumtrihalogenide (m. W. Klemm).

— 1937, 230, 215. Komplexes Rhenumoxycyanid (m. W. Klemm).

— 1937, 230, 220. Magnetochemische Untersuchungen. XXIII. Rheniumverbindungen (m. W. Klemm).

**Funk, H.**, 1937, 231, 264. Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und  $\beta$ -Naphthol (m. W. Baumann).

**Ganguly, P. B.**, 1936, 229, 16. Reduktion von Ferrisalzen durch organische Säuren (m. P. Lal).

— 1937, 231, 304. Zähigkeit von binären Systemen (m. S. K. Chakrabertty).

**Geilmann, W.**, 1937, 231, 66. Analytische Chemie des Rheniums. 12. Kristallreaktionen des Rheniumtrichlorids und der Rheniumchlorwasserstoffsäure (m. Fr. W. Wrigge).

**Gjedebo, F.**, 1937, 231, 285. Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. I. (m. A. Benrath, B. Schiffers und H. Wunderlich).

**Goerk, Herbert**, 1937, 231, 249. Aktive Oxyde. 106. Zinkoxyde als Katalysatoren des Methanolzerfallens (m. G. F. Hüttig).

**Gopalarao, G.**, 1937, 231, 298. Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten (m. G. V. L. N. Murty).

**Grieneisen, Hans**, 1937, 231, 54. Metallisches Scandium (m. W. Fischer und K. Brünger).

**Gruner, Erhard**, 1936, 229, 175. Natur und Aufbau der Eisensalmiake. Anomale Mischkristalle (m. L. Sieg).

**Halla, F.**, 1936, 230, 95. Wüsttitphase (m. H. Nowotny).

**Hannebohn, Otto**, 1936, 229, 337. Messungen an Gallium- und Indiumverbindungen. XI. Fluoride von Gallium, Indium und Thallium (m. W. Klemm).

**Haraldsen, Haakon**, 1937, 231, 78. Magnetochemische Untersuchungen. XXV. Thermomagnetische Untersuchung der Umwandlungen im Troilit-Pyrrhotin-Gebiet des Eisen-Schwefel-Systems.

**Hartmann, H.**, 1936, 230, 53. Bestimmung der Schmelzgeschwindigkeiten (m. G. Tammann).

**Haufe, W.**, 1936, 230, 129. Aktives Eisen. VII. Ferrisalzkatalase (m. A. Simon, Th. Reetz und R. Preissler).

— 1936, 230, 148. Aktives Eisen. VIII. Berlinerblaureaktion (m. A. Simon).

— 1936, 230, 160. Aktives Eisen. IX.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- und o-Phenantrolinreaktion (m. A. Simon).

**Hedvall, J. A.**, 1936, 229, 413. Reaktionsfähigkeit von Legierungen bei Umwandlungen im festen Zustande. II. (m. U. Rosén).

**Heinrich, Fritz**, 1936, 229, 146. Chemie des Germaniums. 17. Elektrochemisches Verhalten des Germaniums (m. R. Schwarz und E. Hollstein).

**Hill, K.**, 1936, 229, 97. Physikalische und chemische Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs. (Diphosphin  $P_2H_4$ ) (m. P. Royen).

- 1936, 229, 112. Bildung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs, insbesondere seiner Phenyllderivate. (Teilhalogenierte Phosphine) (m. P. Royen).

**Hoehne, Karl**, 1937, 231, 372. Einige neue Halogenosalze des Rhodiums (m. J. Meyer).

**Höltje, Robert**, 1937, 231, 97. Analyse armer Zinnerze (m. H. Schlegel).

**Hönigschmid, O.**, 1936, 229, 49. Atomgewicht des Wolframs. Analyse des Wolframhexachlorids (m. W. Menn).

- 1936, 229, 65. Atomgewicht des Molybdäns. Analyse des Molybdänpentachlorids (m. G. Wittmann).

**Hollstein, Erika**, 1936, 229, 146. Chemie des Germaniums. 17. Elektrochemisches Verhalten des Germaniums (m. R. Schwarz und F. Heinrich).

**Huber, H.**, 1936, 230, 123. Saures Natriumtripolyphosphat.

**Hüttig, Gustav F.**, 1937, 231, 104. Aktive Oxyde. 104. Erinnerungsvermögen der festen Materie (m. E. Zeidler und E. Franz).

- 1937, 231, 249. Aktive Oxyde. 106. Zinkoxyde als Katalysatoren des Methanolzerfalls (m. H. Goerk).

**Illner, K. W.**, 1936, 229, 197. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. VI. Gleichgewichte im System CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (m. C. Kröger).

**Jahn, F.**, 1936, 229, 410. Zweischalige Komplexverbindungen von Chrom(3)-hexammin- und Chrom(3)-triäthylendiamin-Ion (m. H. Brintzinger).

- 1936, 230, 176. Fähigkeit komplexer Kationen, zweischalige Komplexverbindungen zu bilden. Komplexionen der Hexaacetato-triferri-, -trikobalti- u. -trichromiionen (m. H. Brintzinger).
- 1937, 230, 416. Einkerniges Tripropylendiaminchromi-Ion, zweikerniges Tripropylendiamin-cobalti-Ion, sowie deren zweischalige Sulfato-, Oxalato-, Phosphato- und Arsenato-Komplexe (m. H. Brintzinger).
- 1937, 231, 281. Zweischalige Cyanoferroato-Komplexverbindungen (m. H. Brintzinger).
- 1937, 231, 342. Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen von Natrium-uranylacetat, Natrium-zink-uranylacetat und Natrium-magnesium-uranylacetat (m. H. Brintzinger).

**Jander, Gerhart**, 1936, 229, 129. Amphotere Oxydhydrate. 33. Phosphorwolframate und ihre Beziehungen zueinander (m. H. Banthien).

- 1937, 230, 405. Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 3. Thionylrhodanid und seine „säureanalogen“ Eigenschaften in reinen Schwefeldioxydlösungen (m. D. Ullmann).

**Jander, Wilhelm**, 1937, 231, 345. Zwischenzustände bei Bildung des Zinkkaluminates aus ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m. K. Bunde).

**Jensen, K. A.**, 1936, 229, 225. Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. II.

- 1936, 229, 252. Konstitution einiger Platinammine.
- 1936, 229, 265. Stereochemie des koordinativ vierwertigen Nickels.
- 1936, 229, 282. Stereochemie des koordinativ vierwertigen Kobalts.
- 1936, 230, 31. Komplexverbindungen von 4-Phenyl-selenosemicarbazid (m. E. Frederiksen).
- 1936, 230, 34. Konstitution der Platinverbindungen des Kakodyloxyds (m. E. Frederiksen).
- 1937, 230, 277. Konstitution der metallorganischen Basen und Salze.
- 1937, 231, 365. Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. III.

**Joekusch, Helmut**, 1937, 231, 24. Bildung von Fluorwasserstoff aus den Elementen und Lichtabsorption von Fluor (m. M. Bodenstein und S. H. Chong).

**Juza, Robert**, 1937, 231, 121. Amide der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems. Metallamide. I.

**Kahl, Gerhard.** 1936, 230, 88. Katalytische Wirkung von Palladium, Platin und Rhodium. III. Katalyse mit Feinschaum und kolloiden Metallen (m. E. Biesalski).

**Karaoglanov, Z.**, 1936, 229, 313. Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVIII. Umsatz zwischen  $K_4Fe(CN)_6$  und erdalkalischen Salzen.

**Katz, Helmut.** 1937, 231, 63. Paramagnetismus im System Natrium-Quecksilber (m. W. Franke).

**Kauko, Yrjö.** 1936, 229, 352. Quantitative Bestimmung der Luftkohlensäure durch Kondensation (m. Tyyne Yli-Uotila).

**Kilde, Georg.** 1936, 229, 321. Bestimmung der Calciumionenkonzentration. II. Dissoziation des Calciumlactates.

**Klemm, L.**, 1937, 231, 136. Magnetische Untersuchungen. XXIV. Molekulargröße der unterschweifligen Säure.

**Klemm, Wilhelm.** 1936, 229, 337. Messungen an Gallium- und Indiumverbindungen. XI. Fluoride von Gallium, Indium und Thallium (m. O. Hannebohn).  
— 1937, 230, 209. Ammoniakate der Rheniumtrihalogenide (m. G. Frischmuth).  
— 1937, 230, 215. Komplexe Rheniumoxycyanid (m. G. Frischmuth).  
— 1937, 230, 220. Magnetochemische Untersuchungen. XXIII. Rheniumverbindungen (m. G. Frischmuth).  
— 1937, 231, 3. Wilhelm Biltz zum 60. Geburtstage (8. März 1937).  
— 1937, 231, 138. Metalle der seltenen Erden (m. H. Bommer).

**Kohlschütter, H. W.**, 1936, 229, 45. Kompakt-disperses Eisen(3)-hydroxyd. Bemerkung zu: A. Krause, S. Krzyzanski 227, 1936, 417 (m. H. Nitschmann).

**Kolitowska, J. H.**, 1937, 230, 310. Darstellung der Unterphosphorsäure aus phosphoriger Säure.

**Kröger, C.**, 1936, 229, 197. Systeme Alkalioxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. VI. Gleichgewichte im System CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (m. K. W. Illner).

**Kroepelin, H.**, 1936, 229, 1. Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf anorganische Verbindungen (m. E. Vogel).

**Kurtenacker, A.**, 1936, 229, 19. Höhere Polythionate. II. (m. K. Matejka).

**Lal, Panna.** 1936, 229, 16. Reduktion von Ferrisalzen durch organische Säuren (m. P. B. Ganguly).

**Lindstrand, Folke.** 1936, 230, 187. Eisenperchlorate. I.

**Matejka, K.**, 1936, 229, 19. Höhere Polythionate. II. (m. A. Kurtenacker).

**Mayer, Georg.** 1937, 230, 419. Trennung von Hafnium und Zirkonium. II. Phosphorsäure in der Chemie des Zirkoniums (m. W. Prandtl und L. Büttner).

**Menn, W.**, 1936, 229, 49. Atomgewicht des Wolframs. Analyse des Wolframhexachlorids (m. O. Höngschmid).

**Meyer, Julius.** 1937, 230, 336. Ester der Eisencyanwasserstoffsäuren (m. H. Domann und W. Müller).  
— 1937, 231, 372. Einige neue Halogenosalze des Rhodiums (m. K. Hoehne.)

**Meyring, K.**, 1937, 230, 357. Wärmeinhalt verschiedener kristallisierter Modifikationen des Zinkhydroxydes. (14. Mittlg. über aktive Stoffe) (m. R. Fricke).  
— 1937, 230, 366. Aktive Zinkoxyde, Stabilität von Zinkhydroxyden. (15. Mittlg. über aktive Stoffe) (m. R. Fricke).

**Mon Kwan, Li.** 1936, 230, 97. Betainartige Komplexsalze (m. P. Pfeiffer, H. Böttcher und W. Praetorius).

**Morgenstern, G.**, 1937, 230, 225. Aktives Eisen. X. Magnetische Charakterisierung des Ferrimonodipyridylkomplexes und Magnetismus einiger komplexer Ferropentacyanide (m. A. Simon und W. H. Albrecht).

**Mrgudich, J. N.**, 1936, 229, 401. Basische Sulfate des Bleis (m. G. L. Clark und N. C. Schieltz).

**Müller, A.**, 1936, 229, 285. Elektrolytische Dissoziation basischer Bleisalze (m. F. Reiff).

**Müller, A.**, 1936, 229, 300. Elektrolytische Dissoziation des basischen Bariumperchlorates (m. F. Reiff).

**Müller, Willi**, 1937, 230, 336. Ester der Eisencyanwasserstoffsäuren (m. J. Meyer und H. Domann).

**Murty, G. V. L. N.**, 1937, 231, 298. Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten (m. G. Gopalarao).

**Neusser, E.**, 1937, 230, 253. Perrhenate einiger Kobaltammoniak-Komplexsalze.

**Nitschmann, H.**, 1936, 229, 45. Kompakt-disperses Eisen(3)-hydroxyd. Bemerkung zu: A. Krause, S. Krzyzanski, 227, 1936, 417 (m. H. W. Kohlschütter).

**Nowotny, H.**, 1936, 230, 95. Wüstitphase (m. F. Halla).

**Nylén, Paul**, 1936, 229, 30. Molekulargröße einiger Metaphosphate.

- 1936, 229, 36. Spontane Umlagerung der Unterphosphorsäure.
- 1937, 230, 385. Verhalten der unterphosphorigen Säure sowie der phosphorigen Säure und ihrer Monoester zu Jod.

**Pfeiffer, P.**, 1936, 230, 97. Betainartige Komplexsalze (m. H. Böttcher, W. Prätorius und L. Mon Kwan).

**Pleger, Ilse**, 1937, 231, 197. Ausscheidungshärtung (Vergütung) im System Kupfer-Indium und ihre Beeinflussung durch Nickel und Cadmium (m. F. Weibke).

**Prätorius, W.**, 1936, 230, 97. Betainartige Komplexsalze (m. P. Pfeiffer, H. Böttcher und L. Mon Kwan).

**Prandtl, Wilhelm**, 1937, 230, 419. Trennung von Hafnium und Zirkonium. II. Phosphorsäure in der Chemie des Zirkoniums (m. G. Mayer und L. Büttner).

**Preissler, R.**, 1936, 230, 129. Aktives Eisen. VII. Ferrisalzkatalase (m. A. Simon, W. Haufe und Th. Reetz).

**Prytz, Milda**, 1937, 231, 238. Verhalten von Berylliumchlorid und Berylliumfluorid in wässrigen Lösungen.

**Rahlfs, Erich**, 1937, 231, 172. Abhängigkeit der Durchbruchsbeladung von den Eigenschaften der aktiven Kohle.

**Ratanarat, Ch.**, 1936, 230, 28. Mehrschalige komplexe Aquo-arsenat-Ionen (m. H. Brintzinger).

**Reetz, Th.**, 1936, 230, 129. Aktives Eisen. VII. Ferrisalzkatalase (m. A. Simon, W. Haufe und R. Preissler).

- 1937, 231, 217. Aktives Eisen. XI. Ferrisalzkatalyse im System Oxalsäure-Hydroperoxyd und Oxalsäure-Sublimat-Hydroperoxyd (m. A. Simon).

**Reiff, F.**, 1936, 229, 285. Elektrolytische Dissoziation basischer Bleisalze (m. A. Müller).

- 1936, 229, 300. Elektrolytische Dissoziation des basischen Bariumperchlorates (m. A. Müller).

**Reihlen, Hans**, 1937, 230, 223. Einwirkung von Stickoxyd auf Nickelcarbonyl.

**Reusch, H. J.**, 1937, 230, 257. Schmelzpunktsdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VII. Systeme mit CaO und BeO (m. H. v. Wartenberg und E. Saran).

**Riesenfeld, E. H.**, 1937, 230, 239. Homogene Reaktionen mit wellenförmigem Geschwindigkeitsverlauf (m. T. L. Chang).

**Rosén, U.**, 1936, 229, 413. Reaktionsfähigkeit von Legierungen bei Umwandlungen im festen Zustande. II. (m. J. A. Hedvall).

**Royen, P.**, 1936, 229, 97. Physikalische und chemische Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs (Diphosphin  $P_2H_4$ ) (m. K. Hill).

- 1936, 229, 112. Bildung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs, insbesondere seiner Phenyllderivate (Teilhalogenierte Phosphine) (n. K. Hill).
- 1936, 229, 369. Konstitution des festen Phosphorwasserstoffs.

Saran, E., 1937, 230, 257. Schmelzpunktsdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VII. Systeme mit CaO und BeO (m. H. v. Wartenberg und H. J. Reusch).

Schenk, Peter W., 1936, 229, 305. Schwefelmonoxyd. 6. Auftreten von Schwefelmonoxyd bei einigen thermischen Zerfallsreaktionen (m. H. Triebel).

Schieltz, N. C., 1936, 229, 401. Basische Sulfate des Bleis (m. G. L. Clark und J. N. Mrgudich).

Schiffers, B., 1937, 231, 285. Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. I. (m. A. Benrath, F. Gjedebo und H. Wunderlich).

Schlegel, Hans, 1937, 231, 97. Analyse armer Zinnerze (m. R. Höltje).

Schriel, Maximilian, 1937, 231, 313. Einwirkung von Bariummetall auf Bariumoxyd bei höheren Temperaturen.

Schünemann, Heinz, 1937, 230, 321. Chemische Untersuchungen von Silikaten. IV. Verhalten des Pyrophyllits  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  (m. E. Thilo).  
— 1937, 230, 375. Chemische Untersuchungen von Silikaten. V. Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit schmelzendem  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  (m. E. Thilo).

Schulze, G., 1937, 230, 289. Säuren des Phosphors:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und ihre Salze (m. A. Simon und F. Fehér).

Schumacher, H.-J., 1936, 229, 423. Versuche zur Darstellung von FO. Identifizierung der Gase, die beim thermischen Zerfall des  $\text{F}_2\text{O}_2$  entstehen (m. P. Frisch).

Schwarz, Robert, 1936, 229, 146. Chemie des Germaniums. 17. Elektrochemisches Verhalten des Germaniums (m. F. Heinrich und E. Hollstein).

Sieg, Lothar, 1936, 229, 175. Natur und Aufbau der Eisensalmiak. Anomale Mischkristalle (m. E. Gruner).

Sieverts, A., 1936, 229, 161. Molybdän und Stickstoff (m. G. Zapf).

Simon, A., 1936, 230, 129. Aktives Eisen. VII. Ferrisalzkatalase (m. W. Haufe, Th. Reetz und R. Preissler).  
— 1936, 230, 148. Aktives Eisen. VIII. Berlinerblaureaktion (m. W. Haufe).  
— 1936, 230, 160. Aktives Eisen. IX.  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl- und o-Phenantrolinreaktion (m. W. Haufe).  
— 1937, 230, 225. Aktives Eisen. X. Magnetische Charakterisierung des Ferromonodipyridylkomplexes und Magnetismus einiger komplexer Ferropentacyanide (m. G. Morgenstern und W. H. Albrecht).  
— 1937, 230, 289. Säuren des Phosphors:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und ihre Salze (m. F. Fehér und G. Schulze).  
— 1937, 230, 308. Einfacher Projektor zur Ausmessung schwacher Spektrallinien (m. F. Fehér).  
— 1937, 231, 217. Aktives Eisen. XI. Ferrisalzkatalyse im System Oxalsäure-Hydroperoxyd und Oxalsäure-Sublimat-Hydroperoxyd (m. Th. Reetz).

Spaeu, P., 1936, 230, 181. Ammoniakate der Uran(VI)- und Uran(IV)-chloride.

Specht, F., 1937, 231, 181. Analyse der Fluoride.

Springorum, F., 1937, 230, 315. Reduktion von Nickel- und Kupferoxyden mit festem Kohlenstoff (m. W. Baukloh).

Stollenwerk, W., 1937, 231, 192. Donnan'sches Membrangleichgewicht bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen.

Straumanis, M., 1936, 230, 65. Komplexverbindungen der Quecksilber- und Kupferhalogenide mit aliphatischen Aminen (m. A. Cirulis).

Tammann, G., 1936, 229, 188. Einfluß von Spalten und Rissen bei der Korrosion des Eisens (m. H. Warrentrup).  
— 1936, 230, 41. Temperatureinfluß auf die Spannungs-Konzentrationslinien binärer Legierungen (m. H. Warrentrup).  
— 1936, 230, 53. Bestimmung der Schmelzgeschwindigkeiten (m. H. Hartmann).

**Thilo, Erich**, 1937, 230, 321. Chemische Untersuchungen von Silikaten. IV. Verhalten des Pyrophyllits  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  (m. H. Schünemann).

— 1937, 230, 375. Chemische Untersuchungen von Silikaten. V. Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit schmelzendem  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  (m. H. Schünemann).

**Tollenaar, D.**, 1936, 229, 418. Pseudobinäres Schmelzdiagramm des monomeren und dimeren Dioxyacetons.

**Triebel, Hildegard**, 1936, 229, 305. Schwefelmonoxyd. 6. Auftreten von Schwefelmonoxyd bei einigen thermischen Zerfallsreaktionen (m. P. W. Schenk).

**Ullmann, Dietrich**, 1937, 230, 405. Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 3. Thionylrhodanid und seine „säureanalogen“ Eigenschaften in reinen Schwefeldioxydlösungen (m. G. Jander).

**Vogel, E.**, 1936, 229, 1. Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf anorganische Verbindungen (m. H. Kroepelin).

**Wagenhofer, E.**, 1936, 230, 112. Komplexe Halogensalze der Schwermetalle (m. J. V. Dubský).

**Warrentrup, H.**, 1936, 229, 188. Einfluß von Spalten und Rissen bei der Korrosion des Eisens (m. G. Tamman).

— 1936, 230, 41. Temperatureinfluß auf die Spannungs-Konzentrationslinien binärer Legierungen (m. G. Tamman).

**Wartenberg, H. v.**, 1937, 230, 257. Schmelzpunktsdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VII. Systeme mit  $\text{CaO}$  und  $\text{BeO}$  (m. H. J. Reusch und E. Saran).

**Weibke, Friedrich**, 1937, 231, 197. Ausscheidungshärtung (Vergütung) im System Kupfer-Indium und ihre Beeinflussung durch Nickel und Cadmium (m. I. Pleger).

**Wittmann, G.**, 1936, 229, 65. Atomgewicht des Molybdäns. Analyse des Molybdänpentachlorids (m. O. Hönnigschmid).

**Wrigge, Fr. W.**, 1937, 231, 66. Analytische Chemie des Rheniums. 12. Kristallreaktionen des Rheniumtrichlorids und der Rheniumchlorwasserstoffsäure (m. W. Geilmann).

**Wunderlich, H.**, 1937, 231, 285. Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von  $100^\circ$ . I. (m. A. Benrath, F. Gjedbo, B. Schiffers).

**Yli-Uotila, Tyyne**, 1936, 229, 352. Quantitative Bestimmung der Luftkohlenäsüre durch Kondensation (m. Y. Kauko).

**Zapf, G.**, 1936, 229, 161. Molybdän und Stickstoff (m. A. Sieverts).

**Zeidler, Ernst**, 1937, 231, 104. Erinnerungsvermögen der festen Materie. Aktive Oxyde. 104. (mit G. F. Hüttig u. E. Franz).

## Sachregister

### A

**Abbau, isothermer**, v. Pyrophyllit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.  
**Abbau, thermischer**, v. Rheniumhalogenid-Ammoniakaten. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.  
**Absorption** v. Stickstoff i. Molybdän. A. Sieverts, G. Zapf, **229**, 161.  
— s. auch Sorption, Adsorption.  
**Aceton**. Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakrabertty, **231**, 304.  
**Adsorption** v. Chlorpikrin aus Gasströmen an akt. Kohle; Restkapazität; Gesetz d. Adsorptionswirkg. E. Rahlf, **231**, 172.  
— s. auch Sorption, Absorption.  
**Adsorptionsvermögen** v. akt. Kohle für Chlorpikrin. E. Rahlf, **231**, 172.  
**Äthyl-2-Hydro-1-phosphit**. Oxydation m. Jod; Rk.-Kinetik. P. Nylén, **230**, 385.  
**Affinität** d. Bldg. v.  $\text{NH}_3$  aus  $\text{NH}_2$  u.  $\text{H}^+$ . R. Juza, **231**, 121.  
**Aluminium-1-hydroxy-2-acetat-1-Hydrat**. Lsgs.-geschw. d. Erhitzungsprodd. i.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; Einfl. v. Temp. u. Dauer d. Erhitzung. „Erinnerungsvermögen“. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.  
**Aluminiumchlorid**. Verh. geg. atomaren H. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**Aluminiumfluorid**. Analysenverf. F. Specht, **231**, 181.  
**Aluminium-3-nitrat-9-Hydrat**. Lsgs.-geschw. d. Erhitzungsprodd. i.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; Einfl. v. Temp. u. Dauer d. Erhitzung; „Erinnerungsvermögen“. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.  
**2-Aluminium-3-oxyd**. Lsgs.-geschw. d. aus versch. Salzen hergest. Prod. i. versch. SS.; Einfl. v. Glühtemp. u. -dauer. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.  
— Rk. m.  $\text{ZnO}$  i. festen Zustand; Eigenschaften d. vor d. Spinellbldg. entstehenden Zwischenzustände. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.  
— Smpp. d. Gemische m.  $\text{CaO}$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**Aluminumsilikat,  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}$  (Wasserfr. Pyrophyllit)**. Darst. a. Pyrophyllit, Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.  
**Aluminium-Hydro-silikat,  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  (Pyrophyllit)**. Entwässerung, Umg. i. wasserfr. Pyrophyllit; Lösl., Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.  
— Umsetzg. m.  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{CoCl}_2$  b. hoher Temp.; Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.  
**Alvit**. Analysen. W. Prandtl, G. Mayer, L. Büttner, **230**, 419.  
**Amide** d. 1. u. 2. Gruppe d. period. Syst. — Vergl. Darst. R. Juza, **231**, 121.  
**Amine, aliphatische**. Komplexverb. m. Quecksilber- u. Kupferhalogeniden. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
**Ammoniak**. Aufnahmegeschw. durch  $\text{SrCl}_2$  verschiedenen Ursprungs. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.  
**Ammoniakate** v. Rheniumhalogeniden ( $\text{Re}^{III}$ ). W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.  
— v. Uranchloriden ( $\text{U}^{IV}$  u.  $\text{U}^{VI}$ ). P. Spacu, **230**, 181.  
**Ammoniumbromid**. Lösl. oberhalb  $100^\circ$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Ammoniumchlorid**. Anormale Mischkrystst. m.  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{aq}$  „Eisensalmiak“; Aufbau. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.  
— Lösl. oberhalb  $100^\circ$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Ammoniumnitrat**. Lösl. oberhalb  $100^\circ$ . A. Benrath, **231**, 285.

**Ammoniumoxalat.** Umsetzg. m.  $H_2O_2$  i. Ggw. v.  $Fe^{''}(Fe^{'''})$ -ion. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**Ammoniumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Ammoniumsulfat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Analyse armer Zinnerze.** R. Höltje, H. Schlegel, **231**, 97.

- Best. v. Gallium, Indium, Thallium neben Fluor. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.
- Best. v. Kohlen-2-oxyd durch Kondensation. Y. Kauko, T. Yli-Uotila, **229**, 352.
- Best. v. Ni i. Stahl b. Ggw. v. Co u. Cu. G. Balz, **231**, 15.
- Colorimetrie v. Nitrat m.  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure. G. V. L. N. Murty, G. Gopalarao, **231**, 298.
- v. Fluoriden; Best. v. F u. Nebenbestandteilen i. techn. Präparaten, Mineralien usw. F. Specht, **231**, 181.
- Nachw. v.  $ReO_4'$  m. 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobaltchlorid. E. Neusser, **230**, 253.
- Nachw. (mikrochem.) v. Rhenium ( $ReCl_4'$  u.  $ReCl_6''$ ) durch Bldg. kryst. Verbb. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Antimonsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Carbonato-Apatit** s. *10-Calcium-6-ortho-phosphat-1-carbonat*.

**Hydroxyl-Apatit** s. *Calcium-hydroxy-phosphat*.

**Apparat z. Ausmessung schwacher Spektrallinien.** A. Simon, F. Fehér, **230**, 308.

- z. Best. d. Lösl. i. W. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.
- z. Best. d. Reduktionsgeschw. v. Metalloxyden durch Kohlenstoff. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.
- z. Best. v. Schmelzgeschwindigkeiten. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.
- z. Darst. d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.
- z. Darst. v. Nickel-nitrosylverb. J. St. Anderson, **229**, 357.
- z. Darst. v. Scandium-Zinkleg. W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, **231**, 54.
- z. Darst. v. Schwefel-1-oxyd aus  $SOCl_2$  od.  $SO_2$ . P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.
- z. Unters. d. Einw. v. Wasserstoffatomen auf anorgan. Verbb. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.
- z. Unters. d. Rk. zw. Fluor u. Wasserstoff. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.
- z. Unters. d. Zerfalls v.  $F_2O_2$ . P. Frisch, H.-J. Schumacher, **229**, 423.

**Aquotisierung** v. Platinamminen ( $Pt^{II}$ ). K. A. Jensen, **229**, 252.

**Arsenationen.** Dialyse d. Lsgg. m. versch. pH; Ionengew. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **230**, 28.

**Arsine, substituierte.** Komplexverb. m. Nickelsalzen. K. A. Jensen, **229**, 265.

- Verbb. m. Platinsalzen ( $Pt^{II}$ ). K. A. Jensen, **229**, 225.

**Atomgewicht** v. Molybdän; Neubest. durch Analyse v.  $MoCl_5$ . O. Höngschmid, G. Wittmann, **229**, 65.

- v. Wolfram; Neubest. durch Analyse v.  $WCl_6$ . O. Höngschmid, W. Menn, **229**, 49.

**Atomvolumen** d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Ausscheidungshärtung** s. Härtung.

**Autokatalyse.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Red. v.  $MnO_4'$  durch  $H_2O_2$ . E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

- b. d. Umsetzg. zw.  $H_2O_2$  u.  $(CO_2)_2''$ . A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**B**

**Barium.** Einw. a. Bariumoxyd; Bldg. v. Mischkristallen; Smp., D. M. Schriehl, **231**, 313.

**Bariumamid.** Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Barium-1-hydroxy-1-per-chlorat.** Konst. d. Lsg.; Überführ., Gefrierpp., Leitverm., Dissoziation. F. Reiff, A. Müller, **229**, 300.

**Simon,** Barium-**2-chlorid.** Fällungsrk. m.  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Z. Karaoglanov, **229**, 313.  
**Barium-2-nitrat.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
 — Verh. geg. Wasserstoffatome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**Barium-1-oxyd.** D., Rk. m. Barium; Bldg. v. Mischkristst., Lösl. i. fl. Ba.  
 M. Schriel, **231**, 313.  
**2-Barium-1-oxyd.** Verss. z. Darst., Nichtexistenz. M. Schriel, **231**, 313.  
**Benzoesäure.** Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.  
**Benzol.** Zähigkeit s. bin. Gemische m. Menthol, Benzoes., Methylalkohol usw.  
 P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.  
**Benzylalkohol.** Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.  
**Berlinerblaureaktion.** A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.  
**Beryllium.** Potential i.  $BeCl_2$ -lsg. M. Prytz, **231**, 238.  
**Berylliumchlorid.** Cl'-Konz. d.  $KCl$ -halt. Lsgg. nach Potentialmessg.; Komplexbldg.; Leitfähigkeitsttitration. M. Prytz, **231**, 238.  
**Berylliumfluorid.** Verh. d. Lsg. b. potentiometr. u. Leitfähigkeitsttitration.  
 M. Prytz, **231**, 238.  
**Berylliumoxyd.** Smpp. d. Gemische m.  $Cu_2O$ ,  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ThO_2$ ,  
 $Cr_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $CaO$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch,  
 E. Saran, **230**, 257.  
**Beryllium-meta-titanat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran,  
**230**, 257.  
**2-Beryllium-ortho-titanat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran,  
**230**, 257.  
**Bildungswärme** s. Wärmetonung d. Bldg.  
**Blei.** Legg., bin., m. Cd, Tl od. Au; Pot., galv., i. Abhängkt. v. d. Konz. d.  
 Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.  
 — Schmelzgeschw. b. Berührung m. Sn. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.  
**Blei-1-hydroxy-1-acetat.** Konst. d. Lsgg.; Überföhrg., Gefrierpp., Leitverm.,  
 Dissoziation. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.  
**Blei-2-bromid.** Lösl.-gleichgew. i. Syst.  $PbBr_2$ -H<sub>2</sub>O. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Blei-1-hydroxy-1-per-chlorat.** Konst. d. Lsgg.; Überföhrg., Gefrierpp., Leitverm.; Dissoziation. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.  
**Blei-2-chlorid.** Lösl.-gleichgew. m. H<sub>2</sub>O bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Blei-1-chlorid-1-fluorid.** Anwdg. z. Best. v. Fluor; Arbeitsweise. F. Specht,  
**231**, 181.  
**Blei-2-jodid.** Lösl.-gleichgew. m. H<sub>2</sub>O bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Bleisalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**3-Blei-2-oxy-1-sulfat.** Darst., Röntgenogramm. G. L. Clark, J. N. Mrgudich,  
 N. C. Schieltz, **229**, 401.  
**4-Blei-3-oxy-1-sulfat.** Darst., Röntgenogramm. G. L. Clark, J. N. Mrgudich,  
 N. C. Schieltz, **229**, 401.  
**5-Blei-4-oxy-1-sulfat.** Darst., Röntgenogramm. G. L. Clark, J. N. Mrgudich,  
 N. C. Schieltz, **229**, 401.  
**Bleisulfat, basisches.** Darst., Röntgenogramm. G. L. Clark, J. N. Mrgudich,  
 N. C. Schieltz, **229**, 401.  
**Brom.** Rk. m. Phosphorig- u. Hypo-Phosphorigsäure; Rk.-kinetik.  
 P. Nylén, **230**, 385.  
**Bromid.** Best., maßanalyt.-potentiometr. neben Chlorid; Titrierfehler infolge  
 Mischkristallbldg. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

**C**

**Cadmium.** Legg., bin., m. Ag, Bi, Cu, Hg, Pb, Sn; Pot., galv., i. Abhängkt.  
 v. d. Konz. d. Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.  
 — Legg., tern., m. Cu u. In, Gitterkonstst. d. Mischkristst. F. Weibke, I. Pleger,  
**231**, 197.  
 — Schmelzgeschw. b. Berührg. m. Zn. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.  
**Cadmiumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Konst. Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Cadmium-2-Anilinium-4-chlorid.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.  
**Cadmiumbromid.** Hydrate; Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Cadmium-2-Chinolinium-4-chlorid.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.  
**Cadmium-2-chlorid.** Hydrate; Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Cadmiumjodid.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Cadmiumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**Cadmiumsulfat.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
**Caesium.** Verh. gegen Schwefel, Selen, Tellur. A. Bergmann, **231**, 269.  
**Caesiumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Smp., Sdp., Konst., Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.  
**2-Caesium-1-selenid.** Darst., Verh., El.-leitg.; Aufnahme v. Cs. A. Bergmann, **231**, 269.  
**2-Caesium-1-sulfid.** Darst., Verh., El.-leitg.; Aufnahme von Cs. A. Bergmann, **231**, 269.  
**2-Caesium-1-tellurid.** Darst., Verh., El.-leitg.; Aufnahme v. Cs. A. Bergmann, **231**, 269.  
**Calciumamid.** Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.  
**Calciumcarbonat.** Dissoziationsdrucke; CO<sub>2</sub>-drucke i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
**Calciumchromat.** Bldgs.-wärme. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**Calciumchromit.** Smp. H. v. Wartenberg, R. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**Calciumjodat.** Lösl. i. Lactatlsgg. G. Kilde, **229**, 321.  
**Calciumlaetat.** Diss. i. Lsg.; Komplexbldg. G. Kilde, **229**, 321.  
**Calcium-1-Natrium-1-ortho-phosphat.** Bldg. u. Umwandlg. i. d. Systst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>); Röntgenogramm. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
**4-Calcium-6-Natrium-4-ortho-phosphat-1-carbonat (Rhenanit).** Bldg. u. Umwandlg. i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>; Röntgenogramm. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
**Calcium-1-oxyd.** Bldg. u. Umwdlg. v. Ca-Na-phosphaten i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
— Gleichgew., het., i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>-drucke. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
— Schmelzpp. d. Gemische m. Cu<sub>2</sub>O, BeO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**10-Calcium-2-hydroxy-6-ortho-phosphat (Hydroxylapatit).** Bldg. u. Umwdlg. i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>; Röntgenogramm. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
**10-Calcium-6-ortho-phosphat-1-carbonat (Carbonat-Apatit).** Bldg. i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
**5-Calcium-2-ortho-phosphat-1-ortho-silikat.** Bldg. i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
**Calciumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**Calcium-meta-silikat.** Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
**2-Calcium-1-ortho-silikat.** Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
**3-Calcium-1-oxy-2-meta-silikat.** Gleichgew. u. Existenzgeb. i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
**Calcium-meta-titanat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**2-Calcium-ortho-titanat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.  
**Cassiopeium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
**Cer.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
**Cer-2-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Chemiluminescenz** b. Einw. v. H-atomen a. anorg. Verbb. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Chlorid.** Best., maßanalyt.-potentiometr. neben Bromid; Titrierfehler infolge Mischkristallbldg. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

**Chlorpikrin.** Adsorption aus strömendem Gas an akt. Kohle. E. Rahlf, **231**, 172.

**Per-chlorate** v. Eisen ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ); Darst., Lösl., D. u. Oxydation d. Lsgg. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Per-chlorsäure.** Einw. a. Eisen, Einfl. a. d. Lösl. v.  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -per-chloraten. F. Lindstrand, **230**, 187.

**3-Chrom-2-hydroxy-6-acetation.** Dialyse, Ionengew., Bldg. zweischaliger Komplexe m.  $\text{SO}_4^{''}$ ,  $\text{HPO}_4^{''}$ ,  $\text{HAsO}_4^{''}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.

— Komplex m.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

**Chromammine (Cr<sup>III</sup>).** 3-Äthylendiamin-Chromkomplexe m.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

— 3-Äthylendiamin-Chromsalze; Dialyse; Bldg. zweischaliger Komplexverb. H. Brintzinger, F. Jahn, **229**, 410.

— 6-Ammoniak-Chromsalze; Dialyse; Bldg. zweischaliger Komplexverb. H. Brintzinger, F. Jahn, **229**, 410.

— 3-Propylendiamin-Chromion; Dialysenkoeff. bei versch. Anion., Ionengew. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 416.

— 3-Propylendiamin-Chrom-Komplexe m.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

**Chrom-6-Anilinium-9-chlorid.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Chrom-5-Anilinium-8-chlorid-7-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Chrom-9-Anilinium-12-chlorid-14-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Chrom-4-Chinolinium-10-chlorid-12-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Chromfluorid.** Analysenverf. F. Specht, **231**, 181.

**2-Chrom-3-oxyd.** Smpp. d. Gemische m.  $\text{CaO}$  od.  $\text{BeO}$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Chromsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Colorimetrie** v. Nitrat m.  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure. G. V. L. N. Murty, G. Gopalarao, **231**, 298.

**Cordierit.** Röntgenogramm; Bldg. b. Einw. v.  $\text{MgCl}_2$  auf Pyrophyllit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

**Cristobalit.** Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

**Curiepunkt** d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**D**

**Dampfdruck** v. Ammoniakaten v.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{UCl}_4$ . P. Spacu, **230**, 181.

— v. Eisen-Ammoniumchlorid  $[(\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2]$  u. s. Mischkristst. m.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Eisensalmiak). E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

— v. Methylphosphin. P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

— v. 2-Phosphor-4-hydrid. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.

— v. Rheniumhalogenid-Ammoniakaten. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.

**Debyeogramm** s. Röntgenogramm.

**Dialyse.** Vergleich d. Dialysengeschw. v. Glasfritten u. Cellulosemembranen. H. Brintzinger, H. Beier, **230**, 381.

**Dialysenkoeffizient.** Abhängigkeit v. d. Fremdelektrolytkonz. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 337.

— v. Acetatkomplexen d.  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.

— b. Anwdg. v. Cellulose- u. Glasfrittenmembran. H. Brintzinger, H. Beier, **230**, 381.

— v. Arsenationen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **230**, 28.

— v. Chromamminen. H. Brintzinger, F. Jahn, **229**, 410.

— v. Kobalt- u. Chromamminionen. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 416.

— v. Silberthiosulfatanionen. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327, 337.

**Dialysenkoeffizient** d. Uranylacetations. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 342.  
 — v. zweischaligen Komplexen aus  $\text{Co}^{\text{III}}$ - u.  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -amminen u. Eisen-6-cyanidion ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ). H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

**Diazomethan.** Einw. a. Eisen-4-Hydro-6-cyanid u. Eisen-3-Hydro-6-cyanid; Bldg. d. Ester. J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Dichte** v. Barium u. Bariumoxyd. M. Schriel, **231**, 313.  
 — v. Eisen-2-per-chlorat- u. Eisen-3-per-chloratlsogg. F. Lindstrand, **230**, 187.  
 — v. Gallium-, Indium-, Thallium-3-fluorid. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.  
 — v. Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.  
 — v. Rhenium-3-Kalium(Thallium)-2-oxy-4-cyanid. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 205.  
 — v. Scandium. W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, **231**, 54.

**Diffusion, innere**, i. bin. Legg.; Bezz. z. galv. Potential. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

**Diffusionsgeschwindigkeit** v. Kohlenstoff i. Metallen; Einfl. a. d. Reduktionsgeschw. v. Oxyden. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.

**Dioxyaceton.** Schmelzdiagramm, pseudobinäres, d. mono- u. dimeren Form; Darst. D. Tollenaar, **229**, 418.

**Diphosphin** s. 2-Phosphor-4-hydrid.

**Dipolmomente** v. Nickelsalz-Phosphin-verb. K. A. Jensen, **229**, 265.  
 — v. Platinamminen ( $\text{Pt}^{\text{II}}$ ). K. A. Jensen, **229**, 225.  
 — v. Platinamminen ( $\text{Pt}^{\text{II}}$ ). K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — v. Platinamminen m. Kakodyloxyd. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.

$\alpha, \alpha'$ -**Dipyridyl.** Rk.-geschw. d. Bldg. v.  $[\text{Fe}(\text{Dipdl})_3]''$  i.  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-H}_2\text{O}_2$ -lsogg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

**Dissoziation, elektrolytische**, v. Barium-1-hydroxy-1-per-chlorat. F. Reiff, A. Müller, **229**, 300.  
 — v. bas. Bleisalzen. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.  
 — v. Calciumlactat. G. Kilde, **229**, 321.

**Dissoziation, thermische**, v. 2-Fluor-2-oxyd. P. Frisch, H.-J. Schumacher, **229**, 423.  
 — v. Schwefelverb. ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) unter Bldg. v. Schwefel-1-oxyd. P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.

**Dissoziationsdrucke** v. Calciumcarbonat, allein u. i. Ggw. v. Ca-silikaten. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.

**Dissoziationskonstante** d. Milchsäure. G. Kilde, **229**, 321.  
 — v. Phosphorig- u. Hypo-Phosphorigsäure. P. Nylén, **230**, 385.

**Dysprosium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**E**

**Eisen.** Korrosion an Spalten u. Rissen. G. Tammann, H. Warrentrup, **229**, 188.  
 — Rk. m.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  unter Bldg. v.  $\text{FeO}$ . H. Nowotny, F. Halla, **230**, 95.  
 — Schmelzgeschw. b. Berührg. m. C. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.  
 — Zustandsdiagramme d. tern. Systst. Fe-C-X. H. Eggers, **231**, 34.

**Eisen, aktives.** Katalyse d.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -zerfalls durch  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -ionen. A. Simon u. a., **230**, 129, 148, 160.

**Eisen-3-acetat.** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A. Simon u. a., **230**, 129.

**3-Eisen-2-hydroxy-6-acetation.** Dialyse u. Ionengew.; Bldg. zweischaliger Komplexe m.  $\text{SO}_4^{''}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.

**Eisen-2-Ammonium-5-chlorid-1-Hydrat.** Röntgenogramm, Dampfdruck; Bestandteil v. „Eisensalmiak“. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Eisen-6-Anilinium-9-chlorid ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ).** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Eisen-2-Barium-6-cyanid-Hydrat ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ).** Darst. a.  $\text{Ba}^{''}$  u.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$ ; Lösl. Z. Karaoglanov, **229**, 313.

**2-Eisen-3-Barium-12-cyanid-20-Hydrat ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ).** Darst., Kristalloptik, Umwandlg. i. Eisen-3-Hydro-6-cyanid. J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-1-Barium-2-Kalium-6-cyanid-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Darst. a. Ba<sup>++</sup> u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>; Lösl. Z. Karaoglanov, **229**, 313.

**Eisen-1-Calcium-2-Kalium-6-cyanid-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Darst.; H<sub>2</sub>O-gehalt; Lösl. Z. Karaoglanov, **229**, 313.

**3-Eisen-1-carbid.** Zustandsdiagramme d. tern. Systst. Fe-C-X. H. Eggers, **231**, 34.

**2-Eisen-4-Chinolinium-10-chlorid (Fe<sup>III</sup>).** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Eisen-3-per-chlorat.** Darst.; katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.

- Rk.-geschw. m. Dipyridyl i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.
- Rk.-geschw. m. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> b. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-2-per-chlorat-4-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-2-per-chlorat-5-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-2-per-chlorat-6-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Darst., Lösl., Polymorphie, D. u. Oxydation d. Lsg. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-3-per-chlorat-6-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** Darst., Lösl. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-3-per-chlorat-9-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** Darst., Lösl. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-3-per-chlorat-10-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** Darst., Lösl., Dichte d. Lsg. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-2-chlorid.** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.

- Oxydation d. Lsg. durch O<sub>2</sub>. F. Lindstrand, **230**, 187.
- Rk.-geschw. m. Dipyridyl i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

**Eisen-3-chlorid.** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.

- Rk.-geschw. m. Dipyridyl i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.
- Rk.-geschw. m. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> b. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-3-chlorid-1- $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl.** Darst., Lichtabs. d. Lsg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

- Magnetismus, Konst., chem. Verh. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-chlorid-Hydrat.** Anormale Mischkristst. m. Ammoniumchlorid: „Eisen-salmiak“; Aufbau. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Eisencitrat (Fe<sup>III</sup>).** Reduktion im Licht. P. Lal, P. B. Ganguly, **229**, 16.

**Eisen-3-Hydro-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** Darst., Veresterung m. Diazomethan u. Diazoäthan; Bldg. v. Eisen-1-Methyl-2-Hydro-6-cyanid. J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-4-Hydro-6-cyanid (Fe<sup>II</sup>).** Veresterung m. Diazomethan; Bldg. v. Eisen-4-Methyl-6-cyanid. J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-6-cyanid-ion (Fe<sup>III</sup>).** Rk.-geschw. m. Fe<sup>+++</sup> i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Lichtabsorption. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-2-cyanid-4-Methylisonitril (Fe<sup>II</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-2-Hydro-5-cyanid-1-Methylisonitril.** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisencyanid-Cyanwasserstoff** s. Eisen-Hydro-cyanid.

**Eisen-3- $\alpha\alpha'$ -Dipyridylion (Fe<sup>II</sup>).** Bldgs.-geschw. i. Lsgg. unter versch. Bedingungen. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

**Eisen-Eisencyanid (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>).** Rk.-geschw. d. Bldg. a. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> u. Fe<sup>+++</sup> i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-3-fluorid.** Darst., katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.

**Eisen-3-hydroxyd, kompakt-disperses.** Pseudomorphose nach Alkaliferrit. H. W. Kohlschütter, H. Nitschmann, **229**, 45.

**Eisenion (Fe<sup>''</sup>).** Katalysator d. Rkk. i. d. Systst. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HgCl<sub>2</sub>. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

- Katalysator d. Zerfalls v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Gleichgew. m. Fe<sup>+++</sup>-ionen. A. Simon u. a., **230**, 129.

**Eisenion (Fe<sup>'''</sup>).** Katalysator d. Rkk. i. Syst. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HgCl<sub>2</sub>. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

- Katalysator d. Zerfalls v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Gleichgew. m. Fe<sup>++</sup>-ionen. A. Simon u. a., **230**, 129.

**Eisen-3-Kalium-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** Rk.-geschw. m. Fe<sup>III</sup>-salzen i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Lichtabs. d. Lsgg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-4-Kalium-6-cyanid (Fe<sup>II</sup>).** Fällungsrkk. m. Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>. Z. Karaoglanov, **229**, 313.

**Eisen-1-Kupfer-1-Methyl-6-cyanid- $\alpha$ -Hydrat (Fe<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-4-Methyl-6-cyanid (Fe<sup>II</sup>).** Darst. i. versch. Formen; Rkk., Konst., Kristall-optik. J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-1-Methyl-2-Hydro-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-4-Natrium-5-cyanid-1-arsenit-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-Natrium-5-cyanid-1-carbonyl-Hydrat.** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-Natrium-1-Ammoniak-5-cyanid-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-Natrium-1-Aquo-5-cyanid-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-Natrium-5-cyanidkomplexe (Fe<sup>II</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-Natrium-5-cyanid-1-nitrit-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-5-Natrium-5-cyanid-1-sulfit-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Magnetismus. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Eisen-3-nitrat.** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.  
— Rk.-geschw. m. Dipyridyl i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.  
— Rk.-geschw. m. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-1-oxyd (Wüstit).** Bldg. aus Eisen u. 3-Eisen-4-oxyd b. hohen u. Zerfall b. tiefen Temp. H. Nowotny, F. Halla, **230**, 95.

**3-Eisen-4-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Eisensalmiak.** Anormale Mischkristst. v. NH<sub>4</sub>Cl u. FeCl<sub>3</sub>·aq; Aufbau. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Eisensalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Eisensalze (Fe<sup>II</sup>).** Oxydation ihrer Lsgg. durch O<sub>2</sub>. F. Lindstrand, **230**, 187.

**Eisen-2-Silber-1-Äthyl-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-2-Silber-1-Methyl-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**2-Eisen-3-Silber-2-Methyl-11-cyanid (Fe<sup>III</sup>).** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Eisen-1-Strontium-2-Kalium-6-cyanid-1-Hydrat.** Darst., Lösl. Z. Karaoglanov, **229**, 313.

**Eisen-1-sulfat.** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a. **230**, 129.  
— Oxydation d. Lsg. durch O<sub>2</sub>. F. Lindstrand, **230**, 187.

**2-Eisen-3-sulfat (Fe<sup>III</sup>).** Katalyt. Wirkg. a. d. Zerfall v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon u. a., **230**, 129.

**2-Eisen-3-sulfat.** Rk.-geschw. m. Dipyridyl i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.  
— Rk.-geschw. m. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

**Eisen-1-sulfid.** Magnetismus s. Mischkristst. (Troilit, Pyrrhotin) b. versch. Temp.; Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

**Eisentartrat (Fe<sup>III</sup>).** Reduktion im Licht. P. Lal, P. B. Ganguly, **229**, 16.

**Elektrolyse.** Darst. v. Sc-Zn-legg. W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, **231**, 54.  
— v. Germaniumlsgg.; kathod. Abscheidg. d. Metalls. R. Schwarz, F. Heinrich, E. Hollstein, **229**, 146.

**Elektronenanordnung v. Eisen-3-chlorid-1-Dipyridyl.** A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.

**Elemente, galvanische.** m. Germaniumelektrode. R. Schwarz, F. Heinrich, E. Hollstein, **229**, 146.  
 — Pb<sub>x</sub>Hg / Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / NaClO<sub>4</sub> / Pb(OH)X / Pb<sub>x</sub>Hg (X = ClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>). F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.

**Erbium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Erden, seltene.** Darst. d. Metalle; D., Kristallgitter, Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

„Erinnerungsvermögen“ fester Stoffe; Einfl. v. Ausgangsmaterial, Temp. u. Dauer d. Erhitzung auf die Eigensch. v. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SrCl<sub>2</sub>. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.

**Erstarrungsflächen** d. tern. Systst. Fe-C-X. H. Eggers, **231**, 34.

**Essigsäure.** Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.

**Ester v. Eisencyanwasserstoffsäuren.** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Europium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**F**

**Feste Stoffe.** Rk. zw. ZnO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die vor Spinellbldg. auftretenden Zwischenzustände. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

**Fluor.** Best. neben Ga, In, Tl. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.  
 — Best. als PbClF od. CaF<sub>2</sub> i. Mineralien, techn. Prodd. usw. F. Specht, **231**, 181.  
 — Rk. m. Wasserstoff, Rk.-Kinetik; Lichtabsorption; Diss.-wärme. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.

**Fluoride v. Gallium, Indium, Thallium;** Darst., D., Smp., Sdp.; chem. Verh. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

**Fluoride, technische.** Untersuchungsverfahren. F. Specht, **231**, 181.

**Fluor-1-oxyd.** Verss. z. Darst. a. F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Nichtexistenz. P. Frisch, H.-J. Schumacher, **229**, 423.

**2-Fluor-2-oxyd.** Therm. Zerfall i. F<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>. P. Frisch, H.-J. Schumacher, **229**, 423.

**Fluorwasserstoff.** Bldg. a. d. Elementen; Rk.-Kinetik; Einfl. d. Lichtes. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.  
 — s. Flußsäure.

**Flußspat.** Analysenverf. F. Specht, **231**, 181.

**Flußsäure, technische.** Untersuchungsverf. F. Specht, **231**, 181.

**G**

**Gadolinium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Gallium-3-Ammonium-6-fluorid.** O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

**Gallium-3-fluorid.** Darst., D., Smp., Sdp., Röntgenogramm, chem. Verh. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

**Gefrierpunkte d. Ba(OH)ClO<sub>4</sub>-lsgg.** F. Reiff, A. Müller, **229**, 300.  
 — d. Ba(OH)ClO<sub>4</sub>- u. Ba(OH)CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>-lsgg. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.  
 — v. Natrium-*meta*-phosphatlsgg. P. Nylén, **229**, 30.

**Germanium.** Elektrochem. Verh.-Pot., galv., i. versch. Lsgg.; kathod. Abscheidg. R. Schwarz, F. Heinrich, E. Hollstein, **229**, 146.

**Glasfritte.** Anwdg. z. Best. v. Dialysenkoeff. H. Brintzinger, H. Beier, **230**, 381.

**Gleichgewicht.** Membrangleichgew. (Donnan); Einfl. a. d. Nährstoffaufnahme v. Pflanzen. W. Stollenwerk, **231**, 192.

**Gleichgewicht, heterogenes,** zw. Legg., bin. u. Elektrolytlsogg.; Einfl. d. Diff., Konz. d. Kompp. u. Temp. G. Tamman, H. Warrentrup, **230**, 41.  
 — d. Lösl. v. Calciumjodat m. Na- u. Ca-lactatlsgg. G. Kilde, **229**, 321.  
 — d. Lösl. v. Per-Chloraten des Fe<sup>II</sup> u. Fe<sup>III</sup>. F. Lindstrand, **230**, 187.  
 — d. Lösl. oberhalb 100° f. zahlreiche Salze. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Gleichgewicht, heterogenes.** zw. Mischkristst. u. ihrer Lsg.; Einfl. s. Einstellg. a. d. Titrierfehler b. potent. Maßanalyse. H. Flood, **229**, 76.  
 — d. Schmelzens v. mono- u. dimerem Dioxyaceton. D. Tollenaar, **229**, 418.  
 — i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>-drucke. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
 — d. Systst. Fe-C-X; syst. Darstellung d. wichtigsten Zustandsdiagramme. H. Eggers, **231**, 34.  
**Gleichgewicht, homogenes.** d. Diss. v. Calciumlactat. G. Kilde, **229**, 321.  
 — zw. Fe<sup>II</sup>- u. Fe<sup>III</sup>-ionen i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Einfl. a. d. Katalyse d. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-zerfalls. A. Simon u. a., **230**, 129.  
 — d. Rk.: SO<sub>2</sub> + 1/2 S<sub>2</sub> ⇌ 2 SO. P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.  
**Glyoxylsäure.** Auftreten b. d. Rk. zw. (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.  
**Gold.** Legg., bin., m. Pb, Sn od. Zn; Pot., galv. i. Abhängkt. v. d. Konz. d. Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

**H**

**Härtung.** (Ausscheidungshärtung) v. Kupfer-Indium-Legg.; Einfl. v. Ni- u. Cd-Zusätzen. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
**Hafnium.** Trenng. v. Zirkonium. W. Prandtl, G. Mayer, L. Büttner, **230**, 419.  
**Hydrazin.** Rk.-geschw. m. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.  
**Hydrierung.** Katalyse durch Pd, Pt, Rh i. Kolloidform. G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.  
**Hydroxylamin.** Rk.-geschw. m. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

**I, J**

**Indium.** Legg., bin., m. Kupfer; Gitterkonst. d. Mischkristst., Ausscheidungshärtg.; Einfl. v. Ni- u. Cd-zusätzen. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
 — Legg., bin., m. Nickel; Erstarrungsdiagramm; Gitterkonst. d. Mischkristst. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
 — Legg., tern. m. Cu u. Ni u. m. Cu u. Cd; Erstarrungstempp., Gitterkonst. d. Mischkristst., Ausscheidungshärtg. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
**Indium-2-fluorid.** Darst., Röntgenogramm. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.  
**Indium-3-fluorid.** Darst., D., Smp.; Sdp., Röntgenogramm, chem. Verh. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.  
**Jod.** Rk. m. Phosphorig- u. Hypo-Phosphorigsäure sowie ihren Estern; Rk.-Kinetik, Rk.-mechanismus. P. Nylén, **230**, 385.  
**Jodwasserstoff.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.  
**Jonengewicht** d. Acetatkomplexe v. Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.  
 — v. Arsenationen. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **230**, 28.  
 — v. Chrom- u. Kobaltamminen m. Propylendiamin. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 416.  
 — v. Silberthiosulfatanionen. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327.  
 — d. Uranylacetations. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 342.  
**Isomerie** v. Dioxyaceton; Darst. d. mono- u. dimeren Form. D. Tollenaar, **229**, 418.  
 — d. Platinammine (Pt<sup>II</sup>). K. A. Jensen, **229**, 225.  
 — v. Platinamminen (Pt<sup>II</sup>). K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — Stereochemie d. koordinativ vierwertigen Nickels. K. A. Jensen, **229**, 265.

**K**

**Kakodyloxyd.** Komplexverb. m. Platinsalzen. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.  
**Kaliumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Smp., Sdp., Konst.; Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Kaliumarsenat.** Dialyse s. Lsgg. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat, **230**, 28.

**Kaliumbromat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumbromid.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumchlorat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kalium-per-chlorat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumchlorid.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumchromat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumjodat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kaliumjodid.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kalium-per-manganat.** Rk.-geschw. m.  $H_2O_2$  u. anderen Red.-mitteln; wellenförm. Änderung d. Geschwindgkt. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

**Kaliumnitrat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kalium-2-Hydro-1-ortho-phosphat.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**2-Kalium-1-Hydro-1-ortho-phosphat.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**3-Kalium-1-ortho-phosphat.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Kalium-2-Hydro-1-phosphit.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**2-Kalium-1-Hydro-1-phosphit.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Kaliumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Kaliumsulfat.** Lösl. oberhalb  $100^{\circ}$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Kalium-5-thionat.** Darst. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Kalium-6-thionat.** Darst., Eigensch., Zerfall. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Katalyse** d. Hydrierung u. and. Rkk. durch Palladium, Platin, Rhodium i. Kolloidform. G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.

- d. Methanolzerfalls durch Zinkoxyd aus versch. komplexen Zinkoxalaten. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.
- d. Oxydation v. Phosphorig- u. Hypo-Phosphorigsäure m. Jod durch Säuren. P. Nylén, **230**, 385.
- d. Red. v.  $MnO_4^-$  durch  $H_2O_2$  u. andere Red.-mittel. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.
- d. Umsetzg. zw.  $H_2O_2$  u.  $C_2O_4^{2-} (+ HgCl_2)$  durch Eisenionen. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.
- d. Verbrennung v. CO durch  $ZnO-Al_2O_3$ -gemische. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.
- d. Zerfalls v.  $H_2O_2$  durch  $Fe^{II}$ - u.  $Fe^{III}$ -ionen. A. Simon u. a., **230**, 129.

**Kieselsäure.** Einfl. a. d. Ausnutzung v. Phosphorsäure durch Pflanzen. W. Stollenwerk, **231**, 192.

- s. auch Silicium-2-oxyd.

**Kobalt.** Verbb. d. koordinativ vierwert. Metalls. K. A. Jensen, **229**, 265.

**3-Kobalt-2-hydroxy-6-acetation (Co<sup>III</sup>).** Dialyse, Jonengew.; Bldg. zweischaliger Komplexe m.  $SO_4^{2-}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.

**2-Kobalt-4-Allylammonium-8-chlorid-2-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Kobaltaluminat (Spinell).** Bldg. a.  $CoCl_2$  u. Pyrophyllit. E. Thilo, H. Schüne mann, **230**, 375.

**Kobaltammine (Co<sup>III</sup>).** 3-Äthylendiamin-Kobaltkomplexe m.  $Fe(CN)_6^{4-}$ . H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

- 4-Ammoniak-1-Oxalato-Kobalt-1-per-rhenat. E. Neusser, **230**, 253.
- 5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt-3-per-rhenat-3-Hydrat. E. Neusser, **230**, 253.
- 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobalt-2-per-rhenat. E. Neusser, **230**, 253.
- 5-Ammoniak-1-Nitrito-Kobalt-2-per-rhenat. E. Neusser, **230**, 253.
- 6-Ammoniak-Kobalt-3-per-rhenat-1,5-Hydrat. E. Neusser, **230**, 253.

**Kobaltammine (Co<sup>III</sup>).** 3-Propylendiamin-Kobaltion. Dialysenkoeff. b. versch. Anion; Jonengew. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 416.  
 — 3-Propylendiamin-Kobaltkomplexe m. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

**2-Kobalt-1-Anilinium-5-chlorid-4-Anilin-1-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Kobalt-4-Chinolinium-8-chlorid-4-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Kobalt-2-chlorid.** Anormale Mischkristst. m. NH<sub>4</sub>Cl. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.  
 — Einw. a. Pyrophyllit; Bldg. v. Kobalt-spinell. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

**Kobalt-2-chlorid-2-Triäthylphosphin.** Darst., Smp., Lösl., Dipolmom. K. A. Jensen, **229**, 282.

**Kobalt-2-chlorid-2-Tripropylphosphin.** Darst., Smp. K. A. Jensen, **229**, 282.

**Kobalt-1-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Kobaltsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Kobalt-1-Zinn.** Oxydationsgeschw., Einfl. d. Uwdlgs.-punktes. J. A. Hedvall, U. Rosén, **229**, 413.

**Kohle, aktive.** Abhängigkeit d. Durchbruchsbelastung (Grenze d. Aufnahmefähigkeit) von ihren Eigenschaften. E. Rahlf, **231**, 172.

**Kohlefilter für Giftgase (Chlorpirrin); Wirkungsgrad i. Abhängigkeit v. d. Eigenschaften d. Kohle.** E. Rahlf, **231**, 172.

**Kohlen-1-oxyd.** Katalyse s. Verbrennung durch ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gemische. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

**Kohlen-2-oxyd.** Best. i. Gasen durch Kondensation; Best. gelöster CO<sub>2</sub>. Y. Kauko, T. Yli-Uotila, **229**, 352.  
 — Bldg. u. Umwdlg. v. Ca-Na-phosphaten u. -Carbonato-phosphaten i. Syst. CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
 — Einw. a. Calciumsilikate. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
 — Gleichgew., het., i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>-drucke. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.

**Kohlenstoff.** Reduktion v. Nickel- u. Kupferoxyden durch —; Rk.-geschw. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 215.  
 — Zustandsdiagramme d. tern. Systst. Fe-C-X. H. Eggers, **231**, 34.

**Kolloidlösung v. Palladium, Platin, Rhodium; katalyt. Wrkg. b. Hydrierungen u. and. Rkk.** G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.  
 — v. Poly-Thionaten m. hohem S-gehalt. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Komplexe, zweischalige, v. 6-Aacetatkomplexen d. Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> u. Fe<sup>III</sup>.** H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 176.  
 — v. Chromamminen. H. Brintzinger, F. Jahn, **229**, 410.  
 — v. Chrom- u. Kobaltamminen. H. Brintzinger, F. Jahn, **230**, 416.  
 — v. Metallamminen m. Eisen-6-cyanidion (Fe<sup>II</sup>). H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 281.

**Komplexsalze, betainartige, v. Kupfer m. Amidosulfosäuren.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Komplexverbindungen v. Eisen; Magnetismus.** A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.  
 — v. Phenyl-seleno-semicarbazid m. Nickelsalzen. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 31.  
 — v. Quecksilber- u. Kupferhalogeniden m. aliphat. Aminen. M. Stramanis, A. Cirulis, **230**, 65.

**Konstitution v. betainartigen Komplexsalzen.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.  
 — v. Phosphorhydrid, fest. P. Royen, **229**, 369.  
 — v. Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.  
 — d. Hypo-Phosphorsäure, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. P. Nylén, **229**, 36.

**Konstitution v. Phosphorsäure, Phosphorigsäure, Hypo-Phosphorigsäure.** A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.  
 — v. Platinamminen ( $\text{Pt}^{II}$ ). K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — v. Platinamminen ( $\text{Pt}^{II}$ ) nach ihren Dipolmomenten. K. A. Jensen, **229**, 225.  
 — v. Platinamminen m. Kakodyloxyd. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.

**Korrosion v. Eisen an Spalten u. Rissen.** G. Tammann, H. Warrentrup, **229**, 188.

**Kristallgitter v. Eisensalmiak** (anormale Mischkristst. v.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{aq}$ ). E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.  
 — d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Kristallgitterfehler** als Ursachen d. „Erinnerungsvermögens“ fester Stoffe. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.  
 — v. Zinkoxyd; Einfl. a. d. katalyt. Wirkg. b. Methanolzerfall. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.

**Kristallgitterkonstante** v. Nickel-Indium-, Kupfer-Indium-, Cu-Ni-In- u. Cu-In-Cd-mischkristallen. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.

**Kristalloptik v. Estern d. Eisen-4-Hydro-6-cyanids u. v.  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .** J. Meyer, H. Domann, W. Müller, **230**, 336.

**Kryolith.** Analysenverf. F. Specht, **231**, 181.

**Kupfer.** Legg., bin., m. Cd, Sn, Zn; Pot., galv., i. Abhängkt. v. d. Konz. d. Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.  
 — Legg., bin., m. Indium; Gitterkonst. d. Mischkristst., Ausscheidungshärtg.; Einfl. v. Ni- u. Cd-zusätzen. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
 — Legg., tern., m. Ni u. In sowie In u. Cd; Erstarrungstemp., Gitterkonst. d. Mischkristst., Ausscheidungshärtg. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
 — Schmelzgeschw. b. Berührg. m. Ag. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Kupfer-2-m-amidobenzolsulfonat-4-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-o-amidobenzolsulfonat-4-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-p-amidobenzolsulfonat-4-Hydrat.** Darst., Konst., P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-4-Anilinium-6-chlorid-2-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Kupfer-6-Anilinium-8-chlorid-2-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Kupfer-4-Anilinium-8-chlorid-2-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Kupfer-5-Anilinium-9-chlorid-3-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Kupfer-1-Barium-2-(1,8-naphthylendiamin-3,6-disulfonat).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-benzolsulfonat-2-Anilin.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-bromid-2-Äthylamin.** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**2-Kupfer-2-Chinolinium-6-chlorid-6-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Kupfer-4-chinolinium-8-chlorid-4-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Kupfer-2-chlorid.** Anormale Mischkristst. m.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Kupfer-2-chlorid-4-Äthylamin.** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**Kupfer-2-chlorid-2-(1,8-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-jodid-4-Äthylamin.** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**Kupfer-1-hydroxy-1-jodid-2-Äthylamin-2-Hydrat.** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**Kupfer-2- $\alpha$ -naphthalinsulfonat-2-Anilin.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-1-(1-naphthylamin-2,5-disulfonat)-2-Hydrat.** Darst., Konst. P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-(1,2-naphthylendiamin-6-sulfonat).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-(1,8-naphthylendiamin-4-sulfonat)-3-Hydrat.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-Natrium-2-(1,8-naphthylendiamin-3,6-disulfonat)-3-Hydrat.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-nitrat-2-(1,2-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-nitrat-2-(1,8-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-nitrat-2-(1,8-Naphthylendiamin-4-azo- $\alpha$ -naphthalin)-2-Hydrat.** P. Pfeifer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-1-oxyd.** Reduktion durch Kohlenstoff. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.

**2-Kupfer-1-oxyd.** Reduktion durch Kohlenstoff. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.

— Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Kupfer-1-Quecksilber-4-jodid-4-Methylamin (Hg<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>).** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**2-Kupfer-1-Quecksilber-4-jodid-4-Methylamin (Hg<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>).** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**7-Kupfer-1-Quecksilber-9-jodid-7-Methylamin (Hg<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>).** M. Straumanis, A. Cīrulis, **230**, 65.

**Kupfersalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Kupfersulfat-2-(1,2-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfersulfat-2-(1,8-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Kupfer-2-p-toluolsulfonat-2-Anilin.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

## L

**Lanthan.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**2-Lanthan-3-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. BeO. H. v. Wartenberg, W. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Leitvermögen, elektrisches, v. Barium-hydroxy-per-chloratlsogg.** F. Reiff, A. Müller, **229**, 300.

— d. Ba(OH)ClO<sub>4</sub>- u. Ba(OH)CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>-lsogg. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.

— v. Caesiumchalkogeniden u. ihren Mischkristst. m. Cs. A. Bergmann, **231**, 269.

— v. Calciumlactatlsogg. G. Kilde, **229**, 321.

— v. Platinamminen (Pt<sup>II</sup>). K. A. Jensen, **229**, 252.

— v. Schwefel-1-oxy-salzen (Thionylsalzen) i. fl. SO<sub>2</sub>. G. Jander, D. Ullmann, **230**, 405.

**Legierung, binäre,** v. Kupfer u. Indium; Gitterkonst. d. Mischkrist., Ausscheidungshärtung; Einfl. v. Ni u. Cd. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.

— v. Natrium u. Quecksilber. W. Franke, H. Katz, **231**, 63.

— v. Nickel u. Indium; Erstarrungstemp.; Gitterkonst. d. Mischkristst. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.

— Potential, galv., i. Abhängkt. v. Konz. d. Kompp. u. Temp. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

— Rk.-verm. b. Uwdlgs.punkt. J. A. Hedvall, U. Rosén, **229**, 413.

**Legierungen, ternäre,** v. Cu, Ni, In u. Cu-In-Cd; Erstarrungstemp., Kristallgitterkonstst., Ausscheidungshärtg. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.

— v. Eisen, Kohlenstoff, Zusatzelement; syst. Darst. d. Zustandsdiagramme. H. Eggers, **231**, 34.

**Licht.** Einfl. a. d. Rk.-Kinetik d. Bldg. v. Fluorwasserstoff a. d. Elementen. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.

— Einfl. a. d. Umsetzgg. zw. (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>'' u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

— Einw. a. Eisensalze (Fe<sup>III</sup>) org. SS. P. Lal, P. B. Ganguly, **229**, 16.

**Lichtabsorption** v.  $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl-Eisenkomplexen. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

— v. Eisen (Fe<sup>III</sup>)- u. Eisen-6-cyanid (Fe<sup>III</sup>)-lsogg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

— v. Fluor. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.

**Lithiumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Smp., Sdp.; Konst., Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Lithiumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Löslichkeit v. Bariumoxyd i. fl. Barium.** M. Schriel, **231**, 313.  
 — v. Calciumjodat i. Laetatlsgg. G. Kilde, **229**, 321.  
 — v. Eisen-2-per-chloraten u. Eisen-3-per-chlorat-Hydraten. F. Lindstrand, **230**, 187.  
 — v. Eisen-6-cyaniden d. Ba, Sr, Ca. Z. Karaoglanov, **229**, 313.  
 — v. Indium i. Cu u. Ni; Einfl. v. Zusätzen. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
 — v. Phenolaten u.  $\beta$ -Naphtholaten d. W, Nb, Ta i. org. Lsgs.-mitteln. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.  
 — v. Salzen i. W. oberhalb 100°; Arbeitsweise, Daten. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
 — v. Stickstoff i. Molybdän. A. Sieverts, G. Zapf, **229**, 161.  
 — v. Zinkoxyd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gemischen nach Vorerhitzung i. NH<sub>4</sub>Cl-, HCl-, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lsg. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

**Löslichkeitsgleichgewicht** i. Systst. Salz-Wasser; versch. Typen. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Löslichkeitsprodukt** v. Calciumjodat. G. Kilde, **229**, 321.  
 — v. Silberchlorid u. -bromid. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

**Lösungsgeschwindigkeit** v. 2-Aluminium-3-oxyd aus versch. Salzen i. versch. SS. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.

**Lösungswärme** s. Wärmetonung d. Lösung.

**Luft.** Best. d. CO<sub>2</sub> durch Kondensation. Y. Kauko, T. Yli-Uotila, **229**, 352.

**M**

**Magnesiumchlorid.** Einw. a. Pyrophyllit; Bldg. v. Cordierit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

**Magnesiumchromat.** Bldgs.-wärme. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Magnesiumoxyd.** Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Magnetismus** v. Eisen-3-chlorid-1-Dipyridyl- u. Eisencyanidkomplexen. A. Simon, G. Morgenstern, W. H. Albrecht, **230**, 225.  
 — v. Eisensulfidmischkristallen (Troilit, Pyrrhotin) b. versch. S-gehalt u. versch. Tempp. H. Haraldsen, **231**, 78.  
 — d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
 — v. Natrium-Quecksilberlegg. W. Franke, H. Katz, **231**, 63.  
 — v. Nickel-Komplexverb. K. A. Jensen, **229**, 265.  
 — v. Rheniumverb. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**2-Mangan-5-Anilinium-9-chlorid-5-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Per-Manganat.** Rk.-geschw. m. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. anderen Red.-mitteln; wellenförm. Änderung d. Geschwkt. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

**2-Mangan-4-Chinolinium-8-chlorid-4-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Mangan-2-chlorid.** Anormale Mischkristst. m. NH<sub>4</sub>Cl. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**3-Mangan-4-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Mangansalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Maßanalyse, kontuktometrische, v.** Beryllium-chlorid- u. -fluoridlsgg. M. Prytz, **231**, 238.

**Maßanalyse, potentiometrische, v.** Berylliumfluorid. M. Prytz, **231**, 238.  
 — v. Nickel. G. Balz, **231**, 15.  
 — Theorie d. durch Mischkristallbldg. bedingten Titrierfehler. H. Flood, **229**, 76.  
 — Titrierfehler infolge Mischkristallbldg. b. Best. v. Bromid u. Chlorid nebeneinander. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.  
 — v. Zinn. R. Höltje, H. Schlegel, **231**, 97.

**Membrangleichgewicht.** Rolle b. d. Nährstoffaufnahme der Pflanzen. W. Stollenwerk, **231**, 192.

**Methanol** s. Methylalkohol.

**Methylalkohol.** Katalyse s. Zerfalls durch Zinkoxyde aus versch. Zinkoxalatkomplexen; Einfl. d. Ausgangsmaterials auf d. katalyt. Wirkg. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.

— Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.

**Methylphosphin.** Darst., Dampfdruck. P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

**Methyl-2-Hydro-1-phosphit.** Oxydation durch Jod; Rk.-kinetik. P. Nylén, **230**, 385.

**Milchsäure.** Diss. u. Komplexbldg. i. Ca-lactatlsgg.; Diss.-konst. G. Kilde, **229**, 321.

**Minerale.** Alvit; Analysen. W. Prandtl, G. Mayer, L. Büttner, **230**, 419.

— Fluoride (Flußspat, Kryolith); Analysenverf. F. Specht, **231**, 181.

— Pyrophyllit; Entwässerung, Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.

— Pyrophyllit; Umsetzg. m.  $MgCl_2$  u.  $CoCl_2$  b. hoher Temp. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

— Troilit, Pyrrhotin; Magnetismus u. Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

— Zinnerze, arme; Best. ihres Sn-gehaltes. R. Höltje, H. Schlegel, **231**, 97.

— Zirkonmineralien,  $P_2O_5$ - u. Hf-gehalt. W. Prandtl, G. Mayer, L. Büttner, **230**, 419.

**Mischkristalle** v. Barium u. Bariumoxyd; Bldg.; Abgabe v. Ba-dampf. M. Schriel, **231**, 313.

— v. Caesiumsulfid, -selenid, -tellurid m. Cs; Leitverm. A. Bergmann, **231**, 269.

— v. Eisen, Eisen-1-sulfid u. Eisen-2-sulfid (Troilit, Pyrrhotin); Magnetismus, Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

— v. Kupfer m. Indium, Nickel m. Indium sowie v. Cu-Ni-In u. Cu-In-Cd; Zerfall b. Temperiern; Ausscheidungshärtung; Gitterkonst. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.

— v. Silberbromid u. Silberchlorid; ihre Bldg. als Ursache v. Titrierfehlern b. potent. Maßanalyse v. Cl' u. Br'. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

— Ursache v. Titrierfehlern b. potentiometr. Maßanalyse; Theorie. H. Flood, **229**, 76.

**Mischkristalle, anormale**, v. Ammoniumchlorid u. Eisen-3-chlorid-Hydrat; „Eisensalmiak“, Aufbau, Kristallgitter. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

— v. Ammoniumchlorid u. Schwermetallchloriden. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Mischkristalle, binäre.** Potential, galv., i. Abhängkt. v. Konz. d. Kompp. u. Temp. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

**Molarraum** v. Gallium-, Indium-, Thallium-3-fluorid. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

— v. Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Molekulargewicht** v. Nickelsalz-Phosphinverb. K. A. Jensen, **229**, 265.

— v. 2-Phosphor-4-hydrid. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.

**Molybdän.** Absorption v. Stickstoff; Nitridbldg. A. Sieverts, G. Zapf, **229**, 161.

— Atomgew., Neubest. durch Analyse v.  $MoCl_5$ . O. Hönigschmid, G. Wittmann, **229**, 65.

**Molybdän-5-chlorid.** Reindarst. u. Analyse z. Atomgew.-best. O. Hönigschmid, G. Wittmann, **229**, 65.

**Molybdännitrid.** Bldg. a. d. Elementen. A. Sieverts, G. Zapf, **229**, 161.

**Mullit,** Bldg. a. Pyrophyllit b. Erhitzen; Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.

— Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.

## N

**Naphthalin.** Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakrabarty, **231**, 304.

**β-Naphthol.** Einw. a. d. Chloride v. W, Nb, Ta; Bldg. v. Naphtholaten. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**α-Naphtholsulfosäure.** Anwdg. z. colorimetrischer Best. v. Nitrat. G. V. L. N. Murty, G. Gopalarao, **231**, 298.

**Natrium.** Legg., bin., m. Quecksilber; Magnetismus. W. Franke, H. Katz, **231**, 63.

**Natriumamalgam.** Magnetismus. W. Franke, H. Katz, **231**, 63.

**Natriumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Smp., Sdp., Konst. Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Natriumchlorid.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath, u. a., **231**, 285.

**Natriumlactat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Calciumjodat. G. Kilde, **229**, 321.

**Natriumnitrat.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Natriumoxalat.** Umsetzg. m.  $H_2O_2$  od.  $H_2O_2 + HgCl_2$  i. Ggw. v.  $Fe^{''}(Fe^{''''})$ -ion. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**2-Natrium-1-oxyd.** Bldg. u. Umwdlg. v. Ca-Na-phosphaten i. Syst.  $CaO-Na_2O-P_2O_5$  u.  $CaO-Na_2O-P_2O_5-CO_2$ . H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.

**5-Natrium-1-(3phosphat) Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.** Überführung in saures Salz; Rkk. H. Huber, **230**, 123.

**8-Natrium-2-Hydro-2-(3phosphat)-3-Hydrat, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O.** Darst., Rkk.; Bezz. z. Meta-Phosphaten. H. Huber, **230**, 123.

**Natrium-meta-phosphate.** Mol.-gew. versch. Polymeren. P. Nylén, **229**, 30.

**Natrium-1meta-phosphat, NaPO<sub>3</sub>.** Nichtexistenz nach Gefrierp.-bestst. d. Lsgg. P. Nylén, **229**, 30.

**Natrium-3meta-phosphat, Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.** Darst., Mol.-gew. aus Gefrierpp. d. Lsgg. P. Nylén, **229**, 30.

**Natrium-4meta-phosphat, Na<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.** Darst., Mol.-gew. a. Gefrierpp. P. Nylén, **229**, 30.

**3-Natrium-1-ortho-phosphat.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Natrium-2-Hydro-1-hypo-phosphit.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**2-Natrium-1-rhenit, Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub>.** Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**Natriumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Natriumsulfat.** Lösl. oberhalb 100°. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Natrium-hypo-sulfit (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).** Magnetismus, Mol.-größe. L. Klemm, **231**, 121.

**Natrium-nthionat (n > 6).** Darst., Eigensch. d. Lsg. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Natriumthiosulfat.** Umwandlg. i. Poly-thionate m. hohem S-gehalt. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Neodym.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Nickel.** Best. i. Stahl i. Ggw. v. Co u. Cu m. Dimethylglyoxim. G. Balz, **231**, 15.  
— Legg., bin., m. Indium; Erstarrungstempp.; Gitterkonst. d. Mischkristalle. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
— Legg., tern., m. Cu u. In; Erstarrungstempp., Gitterkonst. d. Mischkristst., Ausscheidungshärtung. F. Weibke, I. Pleger, **231**, 197.  
— Stereochemie d. koordinativ vierwertigen Metalls. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-β-amino-äthylmercaptid.** Darst., Eigensch. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-γ-amino-propylmercaptid.** K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickelammmin m. Phosphinen, Arsinen, Thiosemicarbazid usw.** K. A. Jensen, **229**, 265.

**2-Nickel-6-Anilinium-10-chlorid-12-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Nickel-2-bromid-2-Triäthylphosphin.** Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-3-bromid-2-Triäthylphosphin.** Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-4-carbonyl.** Rk. m. Stickstoff-I-oxyd. J. St. Anderson, **229**, 357; H. Reihlen, **230**, 223.

**2-Nickel-2-Chinolinium-6-chlorid-6-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Nickel-2-chlorid.** Anormale Mischkristst. m. NH<sub>4</sub>Cl. E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.

**Nickel-2-chlorid-2-Diäthyl-phenyl-phosphin.** Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-chlorid-2-Phenyl-selenosemicarbazid.** K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 31.

**Nickel-2-chlorid-3-Phenyl-selenosemicarbazid.** K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 31.

**Nickel-2-chlorid-2-Triäthylphosphin.** Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-chlorid-2-Tributylphosphin.** Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-chlorid-2-Tripropylphosphin.** Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-1-cysteinat-2-Hydrat.** K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-jodid-2-Triäthylarsin.** Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-jodid-2-Triäthylphosphin.** Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-1-oxyd.** Reduktion durch Kohlenstoff; Einfl. d. Diffusion d. C. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.  
— Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Nickel-mereaptochinolat.** K. A. Jensen, **229**, 265.

**Nickel-2-(1,8-naphthalindiamin-4-sulfonat)-4,5-Hydrat.** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Nickel-2-nitrat-2-Triäthylphosphin.** Darst., Eigensch., Konst., Dipolmoment. K. A. Jensen, **229**, 265.

**2-Nickel-2-hydroxy-1-hypo-nitrit-4-Methylalkohol.** J. St. Anderson, **229**, 357; H. Reihlen, **230**, 223.

**Nickel-1-hydroxy-1-nitrosyl-1-Äthylalkohol.** J. St. Anderson, **229**, 357

**Nickel-1-hydroxy-1-nitrosyl-Hydrat.** Darst., chem. Verh. J. St. Anderson, **229**, 357; s. auch H. Reihlen, **230**, 223.

**Nickel-1-hydroxy-1-nitrosyl-2-Methylalkohol.** J. St. Anderson, **229**, 357; H. Reihlen, **230**, 223.

**Nickel-2-phenylselenosemicarbazid.** K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 31.

**Nickelsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Nickelsulfat-2-(1,8-Naphthylendiamin).** P. Pfeiffer u. a., **230**, 97.

**Nickelsulfat-2-Thiosemicarbazid.**  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Magnetismus. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Niob-5- $\beta$ -naphtholat.** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Niob-5-phenolat.** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Nitrat.** Best., colorimetrisch, m.  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure. G. V. L. N. Murty, G. Gopalaraao, **231**, 298.

**Nitrobenzol.** Zähigkeit d. Gemische m. Benzol. P. B. Ganguly, S. K. Chakraberty, **231**, 304.

**Nitron.** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Nitrosyle v. Nickel.** J. St. Anderson, **229**, 357; H. Reihlen, **230**, 223.

**O**

**Oxalation.** Umsetzung m. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i. Ggw. v. Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)-ion. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**Oxalsäure.** Rk.-geschw. m. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

**Oxalsäure.** Umsetzg. m.  $H_2O_2$  i. d. Systst.  $C_2O_4^{2-}-H_2O_2$  u.  $C_2O_4^{2-}-H_2O_2-HgCl_2$  i. Ggw. v.  $Fe^{3+}(Fe^{3+})$ -ionen. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**Oxyde, hochfeuerfeste.** Schmelzpunktslinien ihrer bin. Gemische. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

## P

**Palladium.** Katalyt. Wirkung d. Kolloidlsg. b. Hydrierungen u. and. Rkk.; Vergleich m. Pt u. Rh. G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.

**Palladiumammine (Pd<sup>II</sup>).** 2-Triäthylstibin-2-Chloro-Palladium;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 225.

**Palladium-2-chlorid-1- $\beta$ -amino-diäthylsulfid.** K. A. Jensen, **229**, 265.

**o-Phenanthrolin.** Rk.-geschw. d. Bldg. v.  $[Fe(Phenant.)_3]^{2-}$  i.  $Fe^{3+}-H_2O_2$ -lsgg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

**Phenol.** Einw. a. d. Chloride v. W, Nb, Ta; Bldg. v. Phenolaten. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Phenyl-selenosemicarbazid.** Darst.; Komplexverb. m. Ni-salzen. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 31.

**3-Phosphate** v. Natrium; norm. u. saures Salz. H. Huber, **230**, 123.

**Meta-Phosphate.** Mol.-gew. versch. Polymerer. P. Nylén, **229**, 30.

— v. Na; Bezz. z. d. 3-Phosphaten. H. Huber, **230**, 123.

**Ortho-Phosphate.** Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Sub-Phosphat** s. *Hypo-Phosphat* u. *Hypo-Phosphorsäure*.

**Phosphin** s. *Phosphorhydrid*.

**Phosphine, substituierte.** Komplexverb. m. Nickelsalzen. K. A. Jensen, **229**, 265.

— Verb. m. Platinsalzen (Pt<sup>II</sup>). K. A. Jensen, **229**, 225.

**Phosphite.** Ramanspektren, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Hypo-Phosphit.** Oxydation durch Jod u. Brom; Rk.-mechanismus u. -geschwindigkeit. P. Nylén, **230**, 385.

— Ramanspektren, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Phosphor.** Adsorptionsverb. m. Phosphinen u. alkylierten Phosphinen. P. Royen, K. Hill, **229**, 97, 112.

**Phosphor (gelb, amorph).** Darst., Adsorptionsverm. f.  $PH_3$ . P. Royen, **229**, 369.

**Phosphor (rot).** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Phosphor-3-bromid.** Hydrolyse; Umwandlg. i. *Hypo-Phosphorsäure*. J. H. Koltowska, **230**, 310.

**Phosphorhydrid, festes.** Zusammensetzg., Konst., Salzbldg.; Auffassg. als Sorptionsverb., Synthese. P. Royen, **229**, 369.

**Phosphorhydrid, fest ( $P_2H_n$ )**. Bldg. b. Zerfall v.  $P_2H_4$ ; Auffassg. als feste Lsg. v.  $PH_3$  i. Phosphor. P. Royen, H. Hill, **229**, 97, 112..

**Phosphor-3-hydrid.** Adsorption an Phosphor, amorph; Bldg. v. festem Phosphorhydrid. P. Royen, **229**, 369.

— Verh. geg.  $Br_2$ ,  $PBr_5$ ,  $PCl_5$ ; Verss. z. Darst. v. halogenierten Phosphinen. P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

**2-Phosphor-4-hydrid.** Darst., Mol.-gew., Dampfdruck, Smp., Zerfall; Nicht-existenz v. Homologen u. Salzen. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.

**9-Phosphor-2-hydrid.** Bldg., Abbau, Konst., Identität m. Sorptionsverb. v.  $PH_3$  an P; Rk. m.  $NH_3$ . P. Royen, **229**, 369.

**12-Phosphor-6-hydrid.** Analyse; Sorptionsverb. v. P m.  $PH_3$ ; „Salzbldg.“, Rk. m.  $P(C_2H_5)_3$ . P. Royen, **229**, 369.

**Phosphor-2-hydrid-1-methyl.** Darst., Dampfdruck. P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

**12-Phosphor-6-hydrid-3-Piperidin.** Darst., Konst. P. Royen, **229**, 369.

**Phosphorigsäure.** Bldg. b. Zerfall v. *Hypo-Phosphorsäure*. P. Nylén, **229**, 36.

— Oxydation durch Jod u. Brom; Rk.-kinetik, Rk.-mechanismus. P. Nylén, **230**, 385.

**Phosphorigsäure.** Oxydation zu *Hypo-Phosphorsäure*. J. H. Kolitowska, **230**, 310.  
 — Reindarst., Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Hypo-Phosphorigsäure.** Oxydation durch Jod u. Brom; Rk.-mechanismus u. -geschwindigkeit; Diss. P. Nylén, **230**, 385.  
 — Reindarst., Ramanspektrum, Konst. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**2-Phosphor-5-oxyd.** Bldg. u. Umwdlg. v. Ca-Na-phosphaten i. Syst.  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  u.  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_2$ . H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
 — Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Phosphor-3-phenyl.** Adsorption an Phosphor. P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

**Phosphor-2-phenyl-1-chlorid.** Rk. m.  $\text{PH}_3$ . P. Royen, K. Hill, **229**, 112.

**Phosphorsäure.** Ausnutzung d. — im Boden bei Ggw. v. Kieselsäure. W. Stollenwerk, **231**, 192.  
 — Best. i. Zirkonmineralien; Rolle b. Trenng. v. Zr u. Hf. W. Prandtl, G. Mayer, L. Büttner, **230**, 419.  
 — Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Ortho-phosphorsäure.** Bldg. b. Zerfall v. *Hypo-Phosphorsäure*. P. Nylén, **229**, 36.

**Pyro-Phosphorsäure.** Bldg. b. Zerfall v. *Hypo-Phosphorsäure*. P. Nylén, **229**, 36.

**Hypo-Phosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .** Darst. a. Phosphorigsäure. J. H. Kolitowska, **230**, 310.  
 — Rk.-geschw. m.  $\text{MnO}_4'$ . E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.  
 — Umlagerung u. Zerfall; Konst. P. Nylén, **229**, 36.

**Hypo-Phosphorsäure-2-Hydrat.** Umlagerung u. Zerfall. P. Nylén, **229**, 36.

**Phosphorwasserstoff** s. Phosphorhydrid.

**Phosphorwolframat** s. Wolframsäure-phosphat.

**Photochemie.** Reduktion v.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -salzen i. Licht. P. Lal, P. B. Ganguly, **229**, 16.

**Piperidin.** Rk. m. Phosphorhydrid, fest. P. Royen, **229**, 269.

**Platin.** Katalyt. Wirkg. d. Kolloidlsg. b. Hydrierungen u. and. Rkk.; Vergleich m. Pd u. Rh. G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.

**Platinammine ( $\text{Pt}^{\text{II}}$ ).** 2-Ammoniak-2-Acido-Platin; Leitverm. d. isomeren Formen; Aquatisierung. K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — 2-Ammoniak-2-Chloro-Platin; Isomere; Nichtexistenz d.  $\gamma$ -Form; Umwandlung i. mehrkernige Verbb. K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — 4-Ammoniak-Platin-2-chlorid u. dergl.; Konst. K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — 2-Benzonitril-2-Chloro-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — 2-Diäthyl-Phenylphosphin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom.; Konst. K. A. Jensen, **229**, 225.  
 — 2-Diäthyl-Phenyl-phosphin-2-Jodo-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, **229**, 225.  
 — cis-2-Diäthyltellurid-2-Chloro-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — cis-2-Diphenylselenid-2-Chloro-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — cis-2-Diphenylsulfid-2-Chloro-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — cis-2-Diphenyltellurid-2-Chloro-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.  
 — Kakodyloxyd-1-Aquo-Platin-2-bromid. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.  
 — Kakodyloxyd-1-Aquo-Platin-2-chlorid. K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.  
 — Kakodyloxyd-1-Aquo-Platin-2-jodid, K. A. Jensen, E. Frederiksen, **230**, 34.  
 — Konst. K. A. Jensen, **229**, 252.  
 — 2-Phenylisocyanid-2-Chlor-Platin. K. A. Jensen, **231**, 365.

**Platinammine (Pt<sup>II</sup>).** 2-Phenylphosphin-2-Chloro-Platin; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.

- 2-Triäthylarsin-2-Bromo-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylarsin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylarsin-2-Chloro-Platin; Leitverm., elektr. K. A. Jensen, 229, 252.
- 2-Triäthylarsin-2-Jodo-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylarsin-2-Nitrito-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylphosphin-2-Acido-Platin (Ac = Cl', J', NO<sub>2</sub>', NO<sub>3</sub>', 1/2SO<sub>4</sub>'); Leitverm. d. isomeren Formen. K. A. Jensen, 229, 252.
- 2-Triäthylphosphin-2-Bromo-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylphosphin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Konst., Dipolmoment. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylphosphin-2-Jodo-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylphosphin-2-Nitrato-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylphosphin-2-Nitro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmoment, Konst. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylstibin-2-Bromo-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylstibin-2-Chloro-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triäthylstibin-2-Jodo-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triäthylstibin-2-Nitro-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tributylarsin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst., Dipolmom. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tributylphosphin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tributylstibin-2-Chloro-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triphenylarsin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- $\beta$ -2-Triphenylphosphin-2-Chloro-Platin; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Triphenylphosphin-1-Sulfato-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch. K. A. Jensen, 229, 225, 252.
- 2-Triphenylstibin-2-Chloro-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tripropylarsin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tripropylphosphin-2-Chloro-Platin;  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Dipolmom., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- 2-Tripropylstibin-2-Chloro-Platin;  $\beta$ -Form; Darst., Eigensch., Konst. K. A. Jensen, 229, 225.
- Wolffram's rotes Salz; Konst. K. A. Jensen, 229, 252.

**Platinammine, mehrkernige.** 2-Ammoniak-2-Chloro- $\mu$ -2-Aminoplatin. K. A. Jensen, 229, 252.

- 2-Kakodyloxyd-2-Platin-4-bromid. K. A. Jensen, E. Frederiksen, 230, 34.
- 2-Kakodyloxyd-2-Platin-4-chlorid. K. A. Jensen, E. Frederiksen, 230, 34.
- 2-Kakodyloxyd-2-Platin-4-jodid. K. A. Jensen, E. Frederiksen, 230, 34.

**Platin-2-bromid.** Verbb. m. Phosphinen, Arsenen usw. K. A. Jensen, **229**, 225.  
**Platin-2-chlorid.** Komplexverbb. m. Phosphinen, Arsenen, Stibinen. K. A. Jensen, **229**, 225.  
**Platin-2-chlorid-1-β-amino-diäthylsulfid.** K. A. Jensen, **229**, 265.  
**Platin-2-nitrat.** Verbb. m. Phosphinen, Arsenen usw. K. A. Jensen, **229**, 225.  
**Platin-2-nitrit.** Verbb. m. Phosphinen usw. K. A. Jensen, **229**, 225.  
**Platin-1-sulfat.** Verbb. m. Phosphinen. K. A. Jensen, **229**, 225.  
**Polymorphie v. Eisen-1-sulfid u. s.** Mischkristst. i. Troilit-Pyrrhotingegebiet. H. Haraldsen, **231**, 78.  
— v. Metallen d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
— v. Zink-2-hydroxyd; Wärmeinhalt versch. krist. Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 357.  
**Polythermen d. CO<sub>2</sub>-drucke i. Syst. CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.** C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.  
**Potential, galvanisches,** v. Beryllium i. BeCl<sub>2</sub>-Lsgg. u. v. Chlorionen-konz.-ketten m. BeCl<sub>2</sub>. M. Prytz, **231**, 238.  
— v. bin. Legg.; Einfl. v. Konz. d. Kompp. u. Temp. G. Tammann, H. Warren-trup, **230**, 41.  
— v. Blei i. Lsgg. bas. Bleisalze. F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.  
— v. Germanium i. versch. Lsgg. R. Schwarz, F. Heinrich, E. Hollstein, **229**, 146.  
**Praseodym.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
**Projektor z. Ausmessung schwacher Spektrallinien.** A. Simon, F. Fehér, **230**, 308.  
**Propyl-2-Hydro-1-phosphit.** Oxydation durch Jod; Rk.-kinetik. P. Nylén, **230**, 385.  
**Protonenaffinität d. NH<sub>2</sub><sup>-</sup>- u. OH<sup>-</sup>-gruppe.** R. Juza, **231**, 121.  
**Prussiverbindungen** s. Eisencyanide.  
**Pyrophyllit Al<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.** Entwässerung, Lösl., Röntgenogramm; Um-wandlg. i. wasserfr. Pyrophyllit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.  
— Rk. m. MgCl<sub>2</sub> u. CoCl<sub>2</sub> b. hoher Temp., Röntgenogramm. E. Thilo, H. Schüne-mann, **230**, 375.  
**Pyrrhotin.** Magnetismus b. versch. Tempp. u. Zusammensetzgn.; Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

## Q

**Quecksilber.** Legg., bin., m. Natrium; Magnetismus. W. Franke, H. Katz, **231**, 63.  
**Quecksilberammine (Hg<sup>II</sup>).** Äthylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Strau-manis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— 2-Äthylamin-2-Bromo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— 2-Äthylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— 4-Äthylamin-Quecksilber-2-jodid. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— Äthylendiamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— 2-i-Butylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— Diäthylamin-2-Bromo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— Diäthylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— Dimethylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— n-Propylamin-2-Bromo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— n-Propylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
— 2-n-Propylamin-2-Jodo-Quecksilber. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.  
**Quecksilber-2-bromid.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. HgBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. A. Benrath u. a., **231**, 285.  
— Verbb. m. aliphat. Aminen. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.

**Quecksilber-2-chlorid.** Lösl.-gleichgew.  $HgCl_2 \cdot H_2O$  bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.

— Reduktion zu  $HgCl$  i. Syst.  $C_2O_4^{2-} \cdot H_2O_2 \cdot HgCl_2$  i. Ggw. v.  $Fe^{2+}(Fe^{3+})$ -ion. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

— Verbb. m. aliphat. Aminen. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.

**Quecksilber-2-jodid.** Lösl.-gleichgew. i. Syst.  $HgJ_2 \cdot H_2O$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

— Verbb. m. aliphat. Aminen. M. Straumanis, A. Cirulis, **230**, 65.

**Quecksilbersalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

## R

**Ramanspektrum** v. o-Phosphorsäure, Phosphorigsäure, *Hypo*-Phosphorigsäure u. ihren Salzen. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Reaktionen, homogene**, m. wellenförm. Geschwindigkeitsverlauf. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

**Reaktionsgeschwindigkeit** d. Bldg. v. Berlinerblau aus  $Fe(CN)_6^{4-}$  u.  $Fe^{3+}$  i. Ggw. v.  $H_2O_2$ . A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.

— d. Bldg. d.  $Fe^{II}$ -komplexe m. Dipyridyl u. Phenanthrolin i.  $Fe^{3+}(Fe^{2+}) \cdot H_2O_2$ -lsgg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

— d. Oxydation v. Phosphorigsäure, *Hypo*-Phosphorigsäure u. ihren Estern durch Jod u. Brom. P. Nylén, **230**, 385.

— d. Rk. zw. Wasserstoff-per-oxyd u. Oxalat (+  $HgCl_2$ ) i. Ggw. v. Eisen-salz. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

— d. Reduktion v.  $MnO_4^-$  durch  $H_2O_2$  u. andere Red.-mittel. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.

— d. Reduktion v. Ni- u. Cu-oxyden durch Kohlenstoff. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.

— d. Schmelzens v. Metallen u. Metallpaaren. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

— d. Zerfalls v.  $H_2O_2$  i. Ggw. v.  $Fe^{2+}$ - u.  $Fe^{3+}$ -ionen. A. Simon u. a., **230**, 129.

**Reaktionskinetik** d. Bldg. v. Fluorwasserstoff a. d. Elementen; Einfl. d. Lichtes. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.

**Reaktionsmechanismus** d. Oxydation v. Phosphorigsäure, *Hypo*-Phosphorigsäure u. ihren Estern m. Jod u. Brom. P. Nylén, **230**, 385.

— d. Zinkaluminatbldg. a.  $ZnO$  u.  $Al_2O_3$  b. Erhitzen. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

**Reduktion** v. Nickel- u. Kupferoxyden durch Kohlenstoff; Einfl. d. Diffusion. W. Baukloh, F. Springorum, **230**, 315.

**Reibung, innere** s. Zähigkeit.

**Rhenanit** s. Calcium-Natrium-phosphat-carbonat.

**Per-Rhenate** v. Kobaltamminen; Anwdg. z. Nachw. v.  $ReO_4^-$ . E. Neusser, **230**, 253.

**Rhenium.** Nachw. v.  $ReCl_4^-$  u.  $ReCl_6^{4-}$  durch Bldg. v. krist. Verbb. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Acridinium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Acridinium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Anilinium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Anilinium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-3-bromid-6-Ammoniak.** Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**Rhenium-3-bromid-20(14, 9, 7)-Ammoniak.** Abbau, therm. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.

**Rhenium-1-Brucinium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Brucinium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Caesium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Caesium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Chinolinium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-5-chlorid.** Verh. geg. Ammoniak. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.

**Rhenium-1-Hydro-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Rkk. m. anorg. u. org. Chloriden; Bldg. v. krist. Ndschlbg. d. Salze. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Hydro-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Rkk. m. anorg. u. org. Chloriden; Bldg. v. krist. Ndschlbg. d. Salze z. mikrochem. Nachw. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-3-chlorid-6-Ammoniak.** Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**Rhenium-3-chlorid-14(7, 6)-Ammoniak.** Abbau, therm. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 209.

**Rhenium-5-chlorid-6-Ammoniak.** Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**Rhenium-2(3,6-Diamino-10-methyl-Acridinium)-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Kalium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-3-Kalium-2-oxy-4-cyanid (Re<sup>V</sup>).** Darst., Kristallform, D., Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 215, 220.

**Rhenium-2(8-Oxychinolinium)-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Pyridinium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-2-Pyridinium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-1-Rubidium-4-chlorid (Re<sup>III</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. ReCl<sub>4</sub>; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.  
— Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 220.

**Rhenium-2-Rubidium-6-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re, Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-(N,N'-Tetramethyl-o-Tolidin)-chlorid (Re<sup>IV</sup>).** Anwdg. z. mikrochem. Nachw. v. Re; Kristallform. W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, **231**, 66.

**Rhenium-3-Thallium-2-oxy-4-cyanid (Re<sup>V</sup>).** Darst., D., Magnetismus. W. Klemm, G. Frischmuth, **230**, 215, 220.

**Pseudo-Rhodan.** Bldg. b. Zerfall b. Schwefel-1-oxy-2-rhodanid. G. Jander, D. Ullmann, **230**, 405.

**Rhodium.** Katalyt. Wirkg. d. Kolloidlsg. b. Hydrierungen u. and. Rkk., Vergleich m. Pd u. Pt. G. Kahl, E. Biesalski, **230**, 88.

**2-Rhodium-3-Äthylammonium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.

**Rhodium-2-Äthylendiammonium-7-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.

**Rhodium-2-Äthylendiammonium-7-chlorid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.

**4-Rhodium-3-Äthylendiammonium-18-jodid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.

**2-Rhodium-3-Chinolinium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-2-Cinchoninium-16-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Dimethylammonium-7-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Guanidinium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-3-Guanidinium-1-chlorid-5-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Kollidinium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Lutidinium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Methylammonium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Methylammonium-7-chlorid.** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Methylammonium-3-chlorid-4-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Methylammonium-4-chlorid-3-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-2-Propylendiammonium-7-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Pyridinium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Pyridinium-7-bromid-6-Hydrat (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Rhodium-4-Pyridinium-7-chlorid-6-Hydrat (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**2-Rhodium-3-Trimethylammonium-9-bromid (Rh<sup>III</sup>).** J. Meyer, K. Hoehne, **231**, 372.  
**Röntgenogramm v. Ammoniumchlorid, Eisen-3-chloridhydraten u. ihren anorm. Mischkristst. (Eisensalmiak).** E. Gruner, L. Sieg, **229**, 175.  
— v. Bleisulfaten, bas. G. L. Clark, J. N. Mrgudich, N. C. Schieltz, **229**, 401.  
— v. Calcium-Natrium-phosphaten u. dergl. H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
— v. Gallium-, Indium-3-fluorid u. Indium-2-fluorid. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.  
— v. Kalium-poly-thionaten. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.  
— d. Metalle d. selt. Erden. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
— v. Pyrophyllit, wasserfr. Pyrophyllit u. Talk. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.  
— d. Reaktionsprod. zw. Pyrophyllit u. MgCl<sub>2</sub> sowie v. Cordierit, Cristobalit, Mullit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 375.  
— v. Zinkoxyd-Aluminiumoxyd-Gemischen nach Erhitzung auf versch. Tempp. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.  
**Rosten d. Eisens an Spalten u. Rissen.** G. Tammann, H. Warrentrup, **229**, 188.  
**Rubidiumamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Smp., Sdp., Konst., Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.  
**Rubidiumselenid.** A. Bergmann, **231**, 269.  
**Rubidiumsulfid.** A. Bergmann, **231**, 269.  
**Rubidiumtellurid.** A. Bergmann, **231**, 269.  
**Ruthenium-1-Ammonium-4-bromid-2-Hydrat (Ru<sup>III</sup>).** M. Buividaitė, **230**, 286.  
**Ruthenium-1-Caesium-4-bromid-4-Hydrat (Ru<sup>III</sup>).** M. Buividaitė, **230**, 286.  
**Ruthenium-1-Rubidium-4-bromid-4-Hydrat (Ru<sup>III</sup>).** M. Buividaitė, **230**, 286.

## S

**Samarium.** Darst., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.  
**Scandium.** Darst., D., Smp.; Leg. m. Zn. W. Fischer, K. Brünger, H. Griesen, **231**, 54.  
**Schmelzdiagramm, pseudobinäres,** v. mono- u. dimeren Dioxyaceton. D. Tollenaar, **229**, 418.  
**Schmelzgeschwindigkeit v. Metallen;** Verf. u. App. z. Best.; Theorie. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Schmelzgeschwindigkeit, eutektische.** v. Metallpaaren; Einfl. d. Versuchsbedingungen. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Schmelzlinien d. Oxydgemische von CaO od. BeO m. anderen Oxyden.** H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Schmelzpunkt v. Barium.** M. Schriehl, **231**, 313.

- v. Gallium-, Indium-, Thallium-3-fluorid. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.
- v. Kobaltchlorid-Phosphinverb. K. A. Jensen, **229**, 282.
- v. Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.
- v. Nickelsalz-Phosphin-verb. K. A. Jensen, **229**, 265.
- v. Oxyden u. ihren bin. Gemischen. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.
- v. Phenolaten u.  $\beta$ -Naphtholaten d. W, Nb u. Ta. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.
- v. 2-Phosphor-4-hydrid. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.
- v. Platinamminen ( $Pt^{II}$ ). K. A. Jensen, **229**, 225.
- v. Scandium. W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, **231**, 54.

**Schwefel.** Mischkristst. m. Eisensulfid i. Troilit-Pyrrhotingebiet; Magnetismus, Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

- Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Schwefel-1-oxy-2-bromid.** Zerfall u. Einw. a. Metalle unter Bldg. v. SO. P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.

**Schwefel-1-oxy-2-chlorid.** Therm. Zerfall unter Bldg. v. SO; Einw. a. Metalle unter Bldg. v. SO. P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.

**Schwefel-1-oxy-2-chlorid.** Umsetzg. m. Ammoniumrhodanid i.  $SO_2$  (flüss.); Bldg. v.  $SO(SNC)_2$ . G. Jander, D. Ullmann, **230**, 405.

**Schwefel-1-oxyd.** Bldg. b. Zerfall v.  $SOCl_2$ ,  $SOBr_2$  u.  $SO_2$ ; Gleichgew. d. Rk.:  $2 SO \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2} S_2$ . P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.

**Schwefel-2-oxyd.** Therm. Zerfall unter Bldg. v. SO; Gleichgew. d. Rk.:  $SO_2 + \frac{1}{2} S_2 \rightleftharpoons 2 SO$ . P. W. Schenk, H. Triebel, **229**, 305.

**Schwefel-2-oxyd, flüssig.** Verh. als Lsgs.-mittel; Leitverm. d. Lsgg., Dissoziation. G. Jander, D. Ullmann, **230**, 405.

**Schwefel-1-oxy-2-rhodanid.** Darst. d. Lsg. i. fl.  $SO_2$ ; Leitverm., Verss. z. Isolierung; Umsetzg. m.  $K_2S_2O_5$ . G. Jander, D. Ullmann, **230**, 405.

**Hypo-Schweifligsäure ( $H_2S_2O_4$ ).** Magnetismus, Mol.-größe. L. Klemm, **231**, 136.

**Seltene Erden s. Erden, seltene.**

**Siedepunkt v. Gallium-, Indium-, Thallium-3-fluorid.** O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

- v. 2-Phosphor-4-hydrid. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.

**Silber.** Legg., bin., m. Cd, Sn, Zn; Pot., galv., in Abhängkt. v. d. Konz. d. Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

- Schmelzgeschw. b. Berührg. m. Cu. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Silberbromid.** Mischkristst. m. AgCl; Ursache v. Titrierfehlern b. maßanalyt. Best. v. Cl' neben Br'. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

**Silber-1-Cadmium.** Oxydationsgeschw.; Einfl. d. Uwdlg. J. A. Hedvall, U. Rosén, **229**, 413.

**Silberchlorid.** Mischkristalle m. AgBr; Ursache v. Titrierfehlern b. maßanalyt. Best. v. Cl' neben Br'. H. Flood, B. Bruun, **229**, 85.

**2-Silber-2-Natrium-2-thiosulfat.** Existenz d. Anions i. Lsg., Dialysenkoeff. d. Anions. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327.

**2-Silber-10-Natrium-6-thiosulfat.** Existenz d. Anions i. Lsg., Dialysenkoeff. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327.

**Silbernitrat.** Lösl. oberhalb  $100^\circ$ . A. Benrath u. a., **231**, 285.

**4-Silber-1-hypo-phosphat.** Darst. a. Phosphorigsäure. J. H. Kolitowska, **230**, 310.

**Silbersalze.** Verh. geg. atomaren H. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**2-Silber-2-thiosulfation.** Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327, 337.

**2-Silber-6-thiosulfation.** Existenz i. Silber-Natriumthiosulfatlgg., Dialysenkoeff., Ionengew. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327, 337.

**Silicium-2-oxyd.** Einfl. a. Bldg. u. Umwdlg. v. Ca-Na-phosphaten i. Syst.  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ . H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
— Gleichgew., het., i. Syst.  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2$ -drucke. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.

**Sorption** v. Beizengelb 3 R durch  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -gemische nach wechselnder Vorheitzung. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.  
— v. Methylalkohol durch  $\text{ZnO}$ . G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.  
— v. Phosphorhydrid,  $\text{PH}_3$ , an amorphem Phosphor. P. Royen, **229**, 369.  
— s. auch Absorption, Adsorption.

**Sorptionsverbindung** v. Phosphor, amorph, m.  $\text{PH}_3$ . P. Royen, **229**, 369.

**Spektren,** Absorptionsspektrum v. Fluor. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.  
— Projektor z. Ausmessung schwacher Spektrallinien. A. Simon, F. Fehér, **230**, 308.  
— Ramanspektren v. Phosphorsäure, Phosphorigsäure, Hypo-Phosphorigsäure u. ihren Salzen. A. Simon, F. Fehér, G. Schulze, **230**, 289.

**Stahl.** Best. d. Ni b. Ggw. v. Co u. Cu. G. Balz, **231**, 15.

**Stereochemie** v. koordinativ vierwert. Kobalt. K. A. Jensen, **229**, 282.  
— v. koordinativ vierwert. Nickel. K. A. Jensen, **229**, 265.

**Stibine, substitutierte.** Verb. m. Platinsalzen ( $\text{Pt}^{II}$ ). K. A. Jensen, **229**, 225.

**Stickstoff.** Lösl. i. Molybdän. A. Sieverts, G. Zapf, **229**, 161.

**Stickstoff-1-oxyd.** Einw. a. Nickelcarbonyl. J. St. Anderson, **229**, 357; H. Reihlen **230**, 223.

**Strontiumamid.** Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Strontium-2-chlorid.** Aufnahmegeschw. v.  $\text{NH}_3$  od.  $\text{H}_2\text{O}$ -dampf bei Präapp. versch. Vorgesichte. G. F. Hüttig, E. Zeidler, E. Franz, **231**, 104.

**Strontiumnitrat.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Hypo-Sulfit ( $\text{S}_2\text{O}_4''$ ).** Magnetismus, Mol.-größe. L. Klemm, **231**, 136.

**System, pseudobinäres,** v. Dioxyaceton; Schmelzdiagramm. D. Tollenaar, **229**, 418.

**System, quaternäres.**  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_2$ . H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.

**System, ternäres.**  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ . H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Frank, **230**, 1.  
— Eisen-Kohlenstoff-X; syst. Darst. d. Zustandsdiagramme. H. Eggers, **231**, 34.

**T**

**Talk  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .** Röntgenogramm; Bezz. z. Pyrophyllit. E. Thilo, H. Schünemann, **230**, 321.

**Tantal-5- $\beta$ -naphtholat.** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Tantal-5-phenolat.** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Terbium.** Darst., Krystallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Thallium-1-bromid.** Lösl.-gleichgew. m.  $\text{H}_2\text{O}$  bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Thallium-1-chlorid.** Lösl.-gleichgew. m.  $\text{H}_2\text{O}$  bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**Thallium-3-fluorid.** Darst., D., Smp., Sdp.; chem. Verh. O. Hannebohn, W. Klemm, **229**, 337.

**2-Thallium-1-sulfat.** Lösl.-gleichgew. m.  $H_2O$  bis Smp. A. Benrath u. a., **231**, 285.

**5Thionat.** Darst. d. K-salzes. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**6Thionat.** Darst. d. K-salzes; Eigensch., Zerfall. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Poly-Thionat,  $M_2^{18}SnO_6$  ( $n > 6$ ).** Darst., Eigensch. d. Lsgg. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Poly-Thionsäure  $H_2SnO_6$  ( $n > 6$ ).** Darst. d. Salze; Verh. ihrer Lsgg. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Thionyl-** s. **Schwefel-1-oxy-**.

**Thiosulfat.** Komplexverb. d. Silberthiosulfats i.  $Na_2S_2O_3$ -Lsgg. — Dialysenkoeff. d. Komplexe. H. Brintzinger, W. Eckardt, **231**, 327, 337.

— Umwdlg. i. Poly-Thionate m. hohem S gehalt. A. Kurtenacker, K. Matejka, **229**, 19.

**Thoriumsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Thorium-2-oxyd.** Smpp. d. Gemische m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Thulium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

**Titan-2-oxyd.** Smpp. d. Gemische u. Verb. m. CaO od. BeO. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.

**Triäthylphosphin.** Rk. m.  $P_{12}H_6$ . P. Royen, **229**, 369.

**Troilit.** Magnetismus b. versch. Tempp. u. Zusammensetzgn.; Uwpp. H. Haraldsen, **231**, 78.

**U**

**Überführung d. Lsg. v.  $Ba(OH)ClO_4$ .** F. Reiff, A. Müller, **229**, 300.

— v. Lsgg. d.  $Ba(OH)ClO_4$  u.  $Ba(OH) \cdot CH_3 \cdot CO_2$ . F. Reiff, A. Müller, **229**, 285.

**Umwandlungspunkt.** Einfl. d. Uwdlg. a. d. Oxydationsgeschw. v. Metallegg. J. A. Hedvall, U. Rosén, **229**, 413.

— v. Eisensulfid mischkrystst. (Troilit, Pyrrhotin); Abh. v. d. Zusammensetzg. H. Haraldsen, **231**, 78.

**Uran-4-chlorid-3-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-4-chlorid-4-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-4-chlorid-5-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-4-chlorid-6-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-4-chlorid-10-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-4-chlorid-12-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-1-Ammoniak (U<sup>VI</sup>).** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-2-Ammoniak.** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-3-Ammoniak (U<sup>VI</sup>).** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-4-Ammoniak (U<sup>VI</sup>).** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-5-Ammoniak (U<sup>VI</sup>).** Dampfdruck. P. Spacu, **230**, 181.

**Uran-2-oxy-2-chlorid-10-Ammoniak (U<sup>VI</sup>).** P. Spacu, **230**, 181.

**3-Uran-1-Magnesium-1-Natrium-6-oxy-9-acetat-9-Hydrat.** Dialyse; Dialysenkoeff. u. Ionengew. d. Anions. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 342.

**Uran-1-Natrium-2-oxy-3-acetat.** Dialyse; Dialysenkoeff. u. Ionengew. d. Anions. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 342.

**Uransalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **227**, 1.

**3-Uran-1-Zink-1-Natrium-6-oxy-9-acetat-6-Hydrat.** Dialyse; Dialysenkoeff. u. Ionengew. d. Anions. H. Brintzinger, F. Jahn, **231**, 342.

**V**

**Vergütung** s. **Härtung**.

## W

**Wärmeinhalt** v. Zink-2-hydroxyd v. versch. Krist.-Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 357.

- v. Zinkoxyden i. versch. Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 366.

**Wärmetonung** d. Bldg. v. Calciumsilikaten. C. Kröger, K. W. Illner, **229**, 197.

- d. Bldg. v. Chromaten d. Ca u. Mg. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, **230**, 257.
- d. Bldg. v. Hydraten d. Per-Chlorate d. Eisens. F. Lindstrand, **230**, 187.
- d. Bldg. v. Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.
- d. Dissoziation v. Fluor. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.
- d. Lösung v. Zink-2-hydroxyd i. versch. krist. Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 357.
- d. Lösung v. Zinkoxyden i. versch. Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 366.
- d. Verdampfg. v. 2-Phosphor-4-hydrid. P. Royen, K. Hill, **229**, 97.

**Wasserstoff.** Rk. m. Fluor, Rk.-kinetik; Einfl. d. Lichtes. M. Bodenstein, H. Jockusch, Sh. Chong, **231**, 24.

**Wasserstoff, atomarer.** Einw. a. anorg. Verbb. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Wasserstoff-per-oxyd.** Einw. a. Fe<sup>'''</sup>-ionen i. Ggw. v. Dipyridyl u. Phenanthrolin; Geschw. d. Komplexbldg. v. Fe<sup>''</sup>. A. Simon, W. Haufe, **230**, 160.

- Einw. a. Fe<sup>'''</sup>-ionen i. Ggw. v. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>'''</sup>; Geschw. d. Berlinerblaubldg. A. Simon, W. Haufe, **230**, 148.
- Geschw. d. Reduktion durch MnO<sub>4</sub><sup>'</sup>; wellenförm. Verlauf d. Geschwdkt. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, **230**, 239.
- Katalyse d. Zerfalls durch Fe<sup>''</sup>- u. Fe<sup>'''</sup>-ionen; Einfl. d. H<sup>'</sup>- u. d. Anionen. A. Simon u. a., **230**, 129.
- Zerfall u. Umsetzg. m. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup> u. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>'''</sup> + HgCl<sub>2</sub> i. Ggw. v. Fe<sup>''</sup>(Fe<sup>'''</sup>)-ionen; Einfl. v. Licht u. pH. A. Simon, Th. Reetz, **231**, 217.

**Wismut.** Schmelzgeschwindigkeit. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Wismut-5-Anilinium-8-chlorid-5-Hydrat.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**2-Wismut-4-Chinolinium-10-chlorid.** J. V. Dubský, E. Wagenhofer, **230**, 112.

**Wismutsalze.** Verh. geg. atomaren H. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Wolframs rotes Salz.** Konst. K. A. Jensen, **229**, 252.

**Wolfram.** Atomgew., Neubest. durch Analyse v. WCl<sub>6</sub>. O. Höngschmid, W. Menn, **229**, 49.

**Wolfram-6-chlorid.** Reindarst. u. Analyse z. Atomgew.-best. v. W. O. Höngschmid, W. Menn, **229**, 49.

**Wolfram-2-chlorid-4-β-naphtholat (W<sup>VI</sup>).** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Wolfram-2-chlorid-4-phenolat (W<sup>VI</sup>).** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Wolfram-6-naphtholat (W<sup>VI</sup>).** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**Wolfram-6-phenolat (W<sup>VI</sup>).** Darst., Smp., Lösl. H. Funk, W. Baumann, **231**, 264.

**6Wolframsäure.** Baustein d. Wolframsäure-phosphate. G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**Wolframsäure-phosphate.** Bezz. u. Bldgs.-bedingungen d. versch. Typen; Konst. G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**3-Wolframsäure-1-phosphate.** Ammonium-Na-salz: 2 Na<sub>2</sub>O · 4 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6 WO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O. G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**4-Wolframsäure-1-phosphate.** Natriumsalz: 6 Na<sub>2</sub>O · 1,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 12 WO<sub>3</sub> · 12 H<sub>2</sub>O. G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**9-Wolframsäure-1-phosphate.** Ammoniumsalz: 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 18 WO<sub>3</sub> · 14 H<sub>2</sub>O. G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**10-Wolframsäure-1-phosphate.** Bariumsalz:  $10 \text{ BaO} \cdot 1,5 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 30 \text{ WO}_3 \cdot \text{aq}$ .

G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**6-Wolframsäure-1-Phosphorsäure.** G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

**12-Wolframsäure-1-Phosphorsäure.** G. Jander, H. Banthien, **229**, 129.

## Y

**Ytterbium.** Darst., Kristallgitter, D., Magnetismus. W. Klemm, H. Bommer, **231**, 138.

## Z

**Zähigkeit v. bin. Flüssigkeitsgemischen.** P. B. Ganguly, S. K. Chakrabertty, **231**, 304.

**Zink.** Legg., bin., m. Bi, Cu, Ag, Au; Pot., galv. i. Abhängigkt. v. d. Konz. d. Kompp., Temp. usw. G. Tammann, H. Warrentrup, **230**, 41.

— Legg., bin., m. Scandium; Darst. durch Elektrolyse. W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, **231**, 54.

— Schmelzgeschw. b. Berührg. m. Cd. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Zinkaluminat.** Zwischenzustände b. s. Bldg.; Röntgenogramme, katalyt. Wirkg., Adsorptionsverm., Lösl. i.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Mechanismus d. Spinellbldg. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

**Zinkamid.** Darst., Bldgs.-wärme, D., Konst., Vergleich m. anderen Metallamiden. R. Juza, **231**, 121.

**Zink-2-hydroxyd.** Beständigkeit versch. krist. Formen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 366.

— Darst., Wärmeinhalt u. Lsgs.-wärme versch. Formarten. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 357.

**2-Zink-1-Natrium-1-(3phosphat)-9,5-Hydrat.** H. Huber, **230**, 123.

**Zinkoxalat.** Katalyt. Wirkung d. durch therm. Zersetzung v.  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  gewonnenen  $\text{ZnO}$  auf d. Methanolzerfall; Einfl. d. Ausgangsmaterials. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.

**Zink-1-oxyd.** Darst., akt. Formen, Lösungswärmnen. R. Fricke, K. Meyring, **230**, 366.

— als Katalysator d. Methanolzerfalls. Einfl. d. Ausgangsmaterials (Zinkoxalatkomplexe) a. d. katalyt. Wirksamkeit. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.

— Rk. m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i. festem Zustand; Bldg. v. Zwischenzuständen u. deren Eigenschaften; Rk.-mechanismus. W. Jander, K. Bunde, **231**, 345.

— Sorptionsisothermen für Methanol. G. F. Hüttig, H. Goerk, **231**, 249.

**Zinksulfid.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Zinn.** Best. i. armen Erzen. R. Höltje, H. Schlegel, **231**, 97.

— Schmelzgeschw. b. Berührg. m. Pb. G. Tammann, H. Hartmann, **230**, 53.

**Zinnsalze.** Verh. geg. H-atome. H. Kroepelin, E. Vogel, **229**, 1.

**Zirkonium.** Trenng. v. Hafnium. W. Prandtl, G. Meyer, L. Büttner, **230**, 419.

**Zirkoniummineralien.** Phosphorsäuregehalt, Hf-gehalt. W. Prandtl, G. Meyer, L. Büttner, **230**, 419.

**Zirkonium-2-oxyd.** Smpp. d. Gemische m.  $\text{CaO}$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch E. Saran, **230**, 257.

**Zirkonwasserstoff.** Aufklärung älterer Angaben. W. Prandtl, G. Meyer, L. Büttner, **230**, 419.

**Zustandsdiagramme d. tern. Systst. Fe-C-X;** syst. Darst. d. wichtigsten Formen. H. Eggers, **231**, 34.

— d. Syst. Eisen-Schwefel im Troilit-Pyrrhotingegebiet. H. Haraldsen, **231**, 78.

MAY 3 1937

Band 231

Schlussheft von Band 231

Heft 4

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN-Hannover, J. A. HEDVALL-Gotenburg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Darmstadt, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Karlsruhe i. B., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Berlin, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Münster i. W., C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann** und

Göttingen

**Wilhelm Biltz**

Hannover und Göttingen



---

**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

---

Ausgegeben am 8. April 1937

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 229-231. Bibliotheken, die Einband-kosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigegeben	Seite	
MAXIMILIAN SCHRIEL-Berlin: Über die Einwirkung von Bariummetall auf Bariumoxyd bei höheren Temperaturen. Mit 3 Figuren im Text. (20. Januar 1937.) . . . . .		313
H. BRINTZINGER und W. ECKARDT-Jena: Das System Natriumthiosulfat/Silberthiosulfat im gelösten und kristallisierten Zustand. Mit einer Figur im Text. (30. Januar 1937.) . . . . .		327
H. BRINTZINGER und W. ECKARDT-Jena: Zur Kenntnis der Dialysenmethode. V. Der Einfluß der Fremdelektrolytkonzentration auf die Größe des Dialysenkoeffizienten. Mit einer Figur im Text. (30. Januar 1937.) .		337
H. BRINTZINGER und F. JAHN-Jena: Die Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen von Natrium-uranylacetat, Natrium-zink-uranylacetat und Natrium-magnesium-uranylacetat. (1. Februar 1937.) . . . . .		342
WILHELM JANDER und KARL BUNDE-Frankfurt a. M.: Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Zinkaluminates aus ZnO und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im festen Zustande auftreten. [14. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen.] Mit 7 Figuren im Text. (3. Februar 1937.) . . . . .		345
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Dipolmessungen an isomeren Platokomplexen. III. (4. Januar 1937.) . . . . .		365
JULIUS MEYER und KARL HOEHNE-Breslau: Über einige neue Halogenosalze des Rhodiums. (20. Februar 1937.) . . . . .		372
Register für die Bände 229—231 . . . . .		383

### Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- A. H. NIELSEN: Untersuchungen über einige Substitutionsprodukte des Kryoliths. (18. Februar 1937.)
- J. LIFSHITZ und W. FROENTJES: Über Konstitution, optische Aktivität und photochemisches Verhalten von Platokomplexen. II. (19. Februar 1937.)
- JULIUS MEYER und KARL HOEHNE: Über einige neue Halogenosalze des Rhodiums. (20. Februar 1937.)
- P. SPACU: Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Tantalpentachlorid. (22. Januar 1937.)
- F. FEHÉR und G. MORGENSTERN: Beiträge zur Kenntnis der Konstitutionen der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems und ihrer Salze. II. Mitteilung. Über die Säuren des Arsens. (23. Februar 1937.)
- H. v. WARTENBERG und K. ECKARDT: Schmelzdiagramme höchst feuerfester Oxyde. VIII. (Systeme mit CeO<sub>2</sub>). (25. Februar 1937.)
- KENNETH A. KOBE und THOMAS F. DOUMANI: Umsetzung zwischen festen Stoffen und Lösungen. I. Calciumphosphat und Natriumcarbonat. (28. Februar 1937.)
- K. A. JENSEN: Über die Konstitution der Erythro- und Rhodochromsalze. (3. März 1937.)
- K. A. JENSEN: Die Kristallstruktur der Verbindungen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbBr<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>SbBr<sub>6</sub> und Rb<sub>2</sub>SbCl<sub>6</sub>. (3. März 1937.)
- G. P. BAXTER, O. HÖNIGSCHMID und P. LEBEAU: Siebenter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. (3. März 1937.)
- ALFONS KLEMENC und WALTER NEUMANN: Untersuchungen über die Bildung eines höheren Stickstoffoxydes (NO<sub>3</sub>) in der Einwirkung einer Glimmentladung im gasförmigen System: NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. (3. März 1937.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Fortsetzung von Seite II des Umschlages)

JULIUS MEYER und PEIYING CHAO: Zur Kenntnis der Alkalosalze der Kobalticyanwasserstoffsäure. (5. März 1937.)

JULIUS MEYER und OTTO RAMPOLDT: Über die Veresterung der Kobalticyanwasserstoffsäure mit Diazomethan. (5. März 1937.)

ERNST BIESALSKI und ALEXANDER WACKER: Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium. [II. Mitteilung über Kontaktkerzen.] (14. März 1937.)

GERHARD JANDER, HILDEGARD KNÖLL und HEINZ IMMIG: Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 4. Mitteilung. Über Thionyldiammonium-Verbindungen (farbige Amidosulfinsäurederivate). (13. März 1937.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

---

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN, Göttingen, Schillerstraße 26

einzusenden.

Die Autoren werden dringend gebeten, ihre Abhandlungen in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.

**Aufnahmebedingungen:** Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Der Verfasser kann gemäß § 42 des Verlagsgesetzes über seine Arbeit erst wieder verfügen, wenn seit dem Ablauf des Kalenderjahres, in dem der Beitrag erschien, ein Jahr verstrichen ist. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Die Arbeiten werden tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufes veröffentlicht.

**Figuren:** Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

**Anmerkungen:** Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

**Bezugsbedingungen:** 1937 erscheinen die Bände 231—236. Bezugspreis je Band: Inland RM. 20.—, zuzüglich RM. —.60 Porto; Ausland, mit Ausnahme Palästinas, RM. 15.—, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, zuzüglich RM. —.80 Porto.

Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

# Leitfaden für die Röntgenographische Untersuchung von Kristallen

Von Prof. Dr. Franz Halla und Prof. Dr. Hermann Mark

Institut für Physik. Chemie  
der Techn. Hochschule Wien

I. Chemisches Laboratorium  
der Universität Wien

XV, 354 Seiten mit 164 Abbildungen im Text. 1937. 8°.  
RM. 28.-, geb. RM. 30.-

Die röntgenographische Untersuchung findet in weitestem Umfang in Wissenschaft und Technik Anwendung und trotzdem ist das Gebiet noch immer Entwicklungsfähig. Für Forschung und Praxis ist der Leitfaden von Halla-Mark zuverlässiger Helfer. Er enthält in kurzer und übersichtlicher Weise die zur modernen experimentellen und theoretischen Behandlung dieses Gebietes notwendigen Hilfsmittel. — Angefangen von Erläuterungen der Hochvakuumtechnik, über die Konstruktion und Verwendung der Röntgenspektrographen bis zu der Auswertung der Aufnahmen sind alle Erfahrungen und Hinweise nach dem neuesten Stande wiedergegeben.

So erhalten die mit der Spektroskopie der Röntgenstrahlen beschäftigten Forscher eine Zusammenstellung, die sie der Mühe enthebt, Tabellen, Formeln, Daten erst umständlich aus der Zeitschriftenliteratur herauszusuchen.

Inhalt: Die Röntgenstrahlen — Röntgenspektroskopie — Kristallgeometrischer Teil — Die röntgenographischen Methoden — Intensitätsbestimmungen — Bestimmung der Strukturparameter aus Intensitätsmessungen — Bestimmung der Textur von Kristallhaufwerken (Statistische Anisotropie) — Bestimmung von Größe und Form kleiner Kristallite — Hilfsapparate — Anhang. Diverse Größen und Formeln

*In jeder Buchhandlung erhältlich*

---

**JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG**

